

(FILE 'HOME' ENTERED AT 15:48:40 ON 18 DEC 2002)

FILE 'CA' ENTERED AT 15:48:48 ON 18 DEC 2002

L1 51447 S POLYCARBONATE? OR C08L069?/IC
L2 225 S METABLEN? AND L1
L3 31366 S SRK? OR RK? OR S2001 OR 2001
L4 154 S L2 AND L3

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
1	172	metablen\$	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 13:17
2	97	metablen\$ and polycarbonate\$	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:16
3	2703	((524/504) or (524/451) or (524/449) or (524/456)).CCLS.	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:17
4	507	((524/504) or (524/451) or (524/449) or (524/456)).CCLS.) and polycarbonate\$ not (metablen\$ and polycarbonate\$)	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:17
5	105	polycarbonate\$[ab] and (((524/504) or (524/451) or (524/449) or (524/456)).CCLS.) and polycarbonate\$ not (metablen\$ and polycarbonate\$))	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:26
6	350	(525/101).CCLS.	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:26
7	12	((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:27
8	697	(525/67).CCLS.	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:28
9	656	((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)))	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:28
10	189	((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polysiloxan\$ or siloxane\$ or silicone\$)	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:30
11	46	((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polydimethylsiloxan\$ or polyorganosilox\$)	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:30
12	196	((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polysiloxan\$ or siloxane\$ or silicone\$) or (((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polydimethylsiloxan\$ or polyorganosilox\$)) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)))	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:48
13	183	(525/464).CCLS.	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:49
14	166	((525/464).CCLS.) not (((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polysiloxan\$ or siloxane\$ or silicone\$) or (((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) and (polydimethylsiloxan\$ or polyorganosilox\$)) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$))) or (metablen\$ and polycarbonate\$)	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:49

15	48	(((525/464).CCLS.) not (((((((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)))) and (polysiloxan\$ or siloxane\$ or silicone\$)) or (((525/67).CCLS.) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)))) and (polydimethylsiloxan\$ or polyorganosilox\$)) not ((metablen\$ and polycarbonate\$) or ((525/101).CCLS.) and polycarbonate\$[ab] not (metablen\$ and polycarbonate\$)))) or (metablen\$ and polycarbonate\$))) and graft\$	USPAT; US-PGPUB	2002/12/18 14:49
----	----	--	--------------------	---------------------

L4 ANSWER 67 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 133:136398 CA
 TI Automobile interior components having airbag door part with improved thermal aging resistance
 IN Watanabe, Nobuhiro; Tomioka, Tatsuya; Hara, Koichi; Sugawara, Toshiaki; Takahashi, Hideaki
 PA Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan; Toyota Motor Corp.
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B60K037-00
 ICS B60K037-00; B60R021-20; **C08L069-00**; C08L025-00; C08L051-08; C08L051-00; C08L033-06; C08L033-18
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000211403	A2	20000802	JP 1999-19415	19990128
AB	The interior components, which may be instrument panels, comprise (A) 65-95 parts polycarbonates with viscosity-av. mol. wt. (Mv) .gtoreq.19,000, (B) 5-35 parts polymers of arom. alkenyl compds., (meth)acrylate esters, and/or vinyl cyanide compds. (A + B = 100 parts), and (C) 1-20 parts graft copolymers of composite rubbers composed of 20-40% polyorganosiloxane rubbers and 60-80% acrylate rubbers with acrylate esters or vinyl cyanides. Thus, a compn. contg. 1:2 blend of Toughlon FN 2200 and FN 1900 (Mv 20,000) 80, 290FF (acrylonitrile-styrene copolymer) 20, and Metablen SRK 200 (acrylonitrile- and styrene-grafted Bu acrylate-siloxane rubber) 15 parts showed tensile elongation 110 and 94% initially and after treatment at 110.degree. and 2400 h.				
ST	automobile interior polycarbonate AS polymer graft rubber;				
IT	instrument panel automobile airbag door component				
IT	Silicone rubber, uses Silicone rubber, uses				
	RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (acrylic-, graft, Metablen SRK 200 ; automobile interior components having airbag door part with improved thermal aging resistance)				
IT	Airbags (protective) Heat-resistant materials (automobile interior components having airbag door part with improved thermal aging resistance)				
IT	Polycarbonates , uses RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (automobile interior components having airbag door part with improved thermal aging resistance)				
IT	Automobiles (instrument panels; automobile interior components having airbag door part with improved thermal aging resistance)				
IT	Acrylic rubber Acrylic rubber RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (siloxane-, graft, Metablen SRK 200 ; automobile				

interior components having airbag door part with improved thermal
aging resistance)
IT 24936-68-3, Toughlon FN 2200, uses 25037-45-0 147602-33-3, Toughlon
FN 1900
RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP
(Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(automobile interior components having airbag door part with improved
thermal aging resistance)
IT 9003-54-7, 290FF
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
engineered material use); USES (Uses)
(automobile interior components having airbag door part with improved
thermal aging resistance)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2000-211403

(P2000-211403A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
B 6 0 K 37/00		B 6 0 K 37/00	A B
B 6 0 R 21/20		B 6 0 R 21/20	
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	
// (C 0 8 L 69/00			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-19415

(22) 出願日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地1

(72) 発明者 渡辺 信広
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 富岡 達矢
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エアバッグドア部を有する自動車用内装部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温から高温までの環境条件に適応可能な耐熱老化性能に優れたエアバッグドアとが一体化された自動車用内装部品を提供する。

【解決手段】 A、B及びC成分からなり、A成分とB成分の合計を100重量部としたとき、A成分が粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂95～65重量部、B成分が芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる少なくとも一種の単量体から得られた重合体5～35重量部、C成分がポリオルガノシロキサン20～40重量%とアクリレート系ゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる一種の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体1～20重量部を含有する樹脂組成物を成形してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)成分、(B)成分及び(C)成分からなり、(A)成分と(B)成分の合計を100重量部としたとき、(A)成分が粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂95～65重量部、(B)成分が芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる少なくとも一種の単量体から得られた重合体5～35重量部、(C)成分がポリオルガノシロキサン20～40重量%とアクリレート系ゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる一種の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体1～20重量部を含有する樹脂組成物を成形してなるエアバッグドアが一体化された自動車用内装部品。

【請求項2】 (B)成分がスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項1記載の自動車用内装部品。

【請求項3】 樹脂組成物が、110℃、2400時間の耐熱老化試験後の23℃又は-10℃での引張り伸び率が30%以上のものである請求項1あるいは2記載の自動車用内装部品。

【請求項4】 自動車用内装部品が、インストルメントパネルである請求項1ないし3のいずれかに記載の自動車用内装部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エアバッグドア部を有する自動車用内装部品に関し、さらに詳しくは、低温から高温までの幅広い環境条件に適用可能な耐熱老化性能に優れたエアバッグドア部を有する自動車用内装部品、特にエアバッグドアが一体化された自動車用内装部品、例えば、インストルメントパネル、ドアトリム、ピラーガーニッシュ等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車においては、事故発生時の人体に対する安全性能を高める目的で、エアバッグが標準で搭載されている。このエアバッグは、低温から高温までの幅広い環境条件で展開しうることが重要である。現在、インストルメントパネル等の自動車用内装部品では、本体部材料として、ガラス繊維強化AS樹脂やポリプロピレン系樹脂などが使用されており、そして展開するエアバッグドア部には、熱可塑性オレフィン系エラストマーなどの温度依存性が少なく、かつ衝撃に強い材料が用いられている。しかしながら、このような構成では取り付け工数や金型費用などが多く必要となり、高価となるのを免れないという問題がある。

【0003】一方、近年、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とからなる複合材料を用い、エアバッグドアと本体とが一体的に構成されたインストルメントパネル等の

自動車用内装部品が開発され、市販されている。しかしながら、このものは、経年後、熱などによる劣化が進みやすいという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、低温から高温までの幅広い環境条件に適用可能な耐熱老化性能に優れた自動車用内装部品、特に、エアバッグドアと一体的に成形されてなる自動車用内装部品、例えばインストルメントパネル、ドアトリム、ピラーガーニッシュ等を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する自動車用内装部品、特にエアバッグドアと一体化された自動車用内装部品を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に特定の重合体及びグラフト共重合体を組み合わせた樹脂組成物を成形材料として用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)成分、

(B)成分及び(C)成分からなり、(A)成分と(B)成分の合計を100重量部としたとき、(A)成分が粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂95～65重量部、(B)成分が芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる少なくとも一種の単量体から得られた重合体5～35重量部、及び(C)成分がポリオルガノシロキサン20～40重量%とアクリレート系ゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる一種の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体1～20重量部を含有する樹脂組成物を成形してなるエアバッグドアが一体化された自動車用内装部品、特に、エアバッグドアが一体的に成形されてなる自動車用内装部品を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の自動車用内装部品において、成形材料として用いられる樹脂組成物における

(A)成分のポリカーボネート樹脂としては特に制限はなく、様々なものを用いることができる。このポリカーボネート樹脂は、慣用されている方法、例えば二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物等のポリカーボネート前駆体とを反応させることにより、製造することができる。具体的には、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に、必要により分岐剤を添加し、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって

製造される。

【0007】二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称:ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*tert*-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホキシド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0008】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート等が挙げられる。そして分子量調整剤としては通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものをを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-*n*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール、2, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 2, 5-ジクミルフェノール; 3, 5-ジクミルフェノール; *p*-クレゾール、プロモフェノール、トリプロモフェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールの中では、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

【0009】その他、分岐剤としては、例えば、1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン; 1-〔 α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-〔 α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン; フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(*o*-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。本発明において用いられるポリカーボネート樹脂としては、粘度平均分子量M_vが19000以上のものがよく、好ましくは19500~24000である。粘度平均分子量M_vが19000より小さければ、耐熱老化性が不充分となるおそれがある。またこのポリカーボネート樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】また、前記樹脂組成物において、(B)成分として用いられる重合体は、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも一種の単量体から得られた単独重合体又は共重合体である。この(B)成分の重合体は、樹脂組成物に流動性を付与する作用を有しているが、後述の(C)成分であるゴム状成分の分散性も向上させるために、該(C)成分のグラフ共重合成分と同一のものから得られた重合体、あるいは該(C)成分と相溶性のよい重合体であるのが望ましく、特に芳香族アルケニル化合物とシアン化ビニル化合物との共重合体が好適である。前記芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-, *m*-もしくは*p*-メチルスチレン、エチルス

ル、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-*n*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール、2, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノール; 2, 5-ジクミルフェノール; 3, 5-ジクミルフェノール; *p*-クレゾール、プロモフェノール、トリプロモフェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールの中では、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

チレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられるが、これらの中で、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で、メチルメタクリレートが好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどが挙げられるが、これらの中で、メチルアクリレート及びエチルアクリレートが好ましい。シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0011】本発明においては、(B)成分として、前記各種単量体の中から適宜一種を選び重合して得られた単独重合体を一種用いてもよいし、二種以上を適宜選び、重合して得られた共重合体を一種用いてもよく、あるいは、該単独重合体や共重合体の中から、適宜二種以上を選び組み合わせて用いてもよい。上記単独重合体として、例えばポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリアクリロニトリル等が挙げられ、共重合体としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、特にスチレン-アクリロニトリル共重合体が好適である。

【0012】一方、樹脂組成物における(C)成分であるゴム状成分としては、ポリオルガノシロキサンとアクリレート系ゴムとの複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及びシアン化ビニル化合物の中から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を用いられる。このグラフト共重合体を構成する複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン20~40重量%、好ましくは25~35重量%、アクリレート系ゴム80~60重量%、好ましくは75~65重量%の割合からなるものである。そして上記グラフト共重合体は、この複合ゴム100重量部に対し、上記単量体の少なくとも1種を50~80重量部の割合でグラフト重合させたグラフト共重合体为好ましく用いられる。

【0013】この(C)成分は、該複合ゴムにスチレン-アクリル連鎖などをグラフト重合させたコア-シェル構造のゴム状成分であり、特開昭64-79257号公報にその製造法が開示されている。このグラフト共重合体中の複合ゴムとしては、例えばジメチルシロキサンに架橋剤およびグラフト交叉剤(ビニル基含有シロキサン)を添加して重合させることにより得られるポリオル

ガノシロキサンラテックスに、アルキル(メタ)アクリレートと多官能アルキル(メタ)アクリレートとからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させた後、ラジカル重合開始剤を添加し、重合して得られるポリオルガノシロキサンゴムとアクリレート系ゴムからなる複合ゴムが好ましく挙げられる。この複合ゴムにグラフト重合させる芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物としては、前記(B)成分の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。これらの単量体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、特にスチレンとアクリロニトリルを組み合わせて用いるのが好ましい。そして一段又は二段以上でグラフト重合させるのが有利である。

【0014】本発明においては、この(C)成分として、前記グラフト共重合体を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の自動車用内装部品の成形材料として用いられる樹脂組成物における各成分の配合割合については、(A)成分95~65重量部、好ましくは90~75重量部と(B)成分5~35重量部、好ましくは10~25重量部との混合物100重量部に対し、(C)成分を1~20重量部、好ましくは5~15重量部の割合で選定すればよい。前記(A)成分と(B)成分との配合割合において、(A)成分が65重量部未満では所望の耐熱老化性が得られにくく、また95重量部を超えると流動性が低下するおそれがある。一方、(C)成分の配合量が1重量部未満では耐熱老化試験後において、所望の伸び率が得られないおそれがあり、20重量部を超えると流動性が低下する傾向がある。

【0015】該樹脂組成物には、前記必須成分以外に、所望に応じ、本発明の目的が損なわれない範囲で、公知の各種添加剤、例えばリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、さらには難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、無機充填剤や有機充填剤、離型剤、着色剤などを配合することができる。該樹脂組成物の調製方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば前記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び所望により用いられる各種添加剤を、リボンタンブラー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などを用いて配合、混練することにより、樹脂組成物を調製することができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常240~300℃の範囲で選ばれる。

【0016】本発明においては、このようにして得られ

た樹脂組成物は、110℃、2400時間の耐熱老化試験後の23℃又は-10℃での引張り伸び率が30%以上であり、同試験後の脆化温度が-30℃以下であり、且つメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)が30g/10分以上であるものが、自動車用内装部品の成形材料として好適である。なお、この耐熱老化試験は下記の方法に従って行われる。樹脂組成物を用いてJIS A型テストピースを作製し、110℃のオーブン中で2400時間放置して耐熱老化試験を行ったのち、ASTM D638に準拠し、23℃及び-10℃の各温度における引張り伸び率(%)および脆化温度(℃)を測定する。本発明の自動車用内装部品は、前記の樹脂組成物を用い、公知の方法に従って成形することにより得られたものであり、特に、エアバッグドアと一体的に成形されたものが好適である。図1は、エアバッグドアと一体的に成形された本発明の自動車用内装部品の一例であるインストルメントパネルを示す斜視図であり、図において破線部分がエアバッグドア部であり、その内側にエアバッグが収納される。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。使用した材料は次のとおりである。ポリカーボネート樹脂：出光石油化学(株)製「タフロンFN2200A」/「FN1900A」をブレンドし、粘度平均分子量(Mv)20500に調整した。AS樹脂：テクノポリマー社製「290FF」ABS樹脂：三井化学(株)製「AT-05」複合ゴムS1：三菱レイヨン(株)製「メタブレンSRK-200」、ポリオルガノシロキサン含有量30重量%

複合ゴムS2：三菱レイヨン(株)製「メタブレンS-2001」、ポリオルガノシロキサン含有量10重量%

【0018】実施例で用いる試験方法は、以下のとおりである。

(1) 粘度平均分子量Mvの測定方法

粘度平均分子量Mvの測定方法はウペローデ型粘度計にて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、下記の式にて算出する。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

(2) 引張り伸びの測定

ASTM D638に準拠し、23℃及び-10℃の温度雰囲気下での引張り伸び(%)を測定する。

(3) 脆化温度の測定

JIS K7216に準拠し、A型試験片10本を用い、脆性破壊本数がはじめて5本以上となった雰囲気温度を脆化温度として測定する。なお、測定機の関係から-65℃以下は測定不能であり、-65℃で10本測定した試験片の破壊個数が5本以下の場合は脆化温度を-

65℃以下とした。

(4) メルトフローレートの測定

JIS K7210に準拠し、280℃、5.0kg荷重で測定する。

【0019】実施例1

下記(a)成分80重量部、(b)成分20重量部、(c)成分15重量部、燐系酸化防止剤(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製、イルガホス168)0.1重量部およびフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製、イルガノックス1076)0.1重量部をヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した後、単軸押出機(NVC 50B)にて樹脂温度約250℃~300℃で溶融混練し、ペレット100kgを得た。

(a) 粘度平均分子量が20000であるポリカーボネート(出光石油化学(株)製、タフロンFN2200とFN1900を配合比1:2でブレンドしたもの)(以下「PC1」という)

(b) スチレン-アクリロニトリル共重合体(テクノポリマー(株)製、290FF)(以下「AS樹脂」という)

(c) 複合ゴム中のポリオルガノシロキサン含有量が30重量%であるとともにn-ブチルアクリレートゴム含有量が70重量%であり、スチレン-アクリロニトリル50重量部(複合ゴム100重量部に対して)であるグラフト共重合体(三菱レイヨン(株)製、メタブレンSRK-200)(以下「S1」という)

得られたペレットを用いて、先ず、メルトフローレートを測定し、次いで引張り試験片、脆化温度試験片を作成し、温度23℃、湿度50%の雰囲気下で24時間以上放置し、状態調節して引張試験、脆化温度試験を実施し、それぞれ初期引張り伸び(%)、初期脆化温度(℃)とした。更に、前記状態調節後の試験片を温度110℃のオーブンに2400時間放置する耐熱老化試験を実施した。該時間経過後、オーブンから試験片を取り出し、温度23℃、湿度50%の雰囲気下で24時間以上放置し、状態調節して引張試験、脆化温度試験を実施し、それぞれ耐熱老化試験後の引張り伸び(%)、耐熱老化試験後の脆化温度(℃)とした。評価結果を第1表に示す。

40 【0020】実施例2

実施例1において(a)成分の量を80重量部から90重量部に、(b)成分の量を20重量部から10重量部に、(c)成分の量を15重量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0021】実施例3

実施例1において(a)成分の量を80重量部から85重量部に、(b)成分の量を20重量部から15重量部に、(c)成分の量を15重量部から5重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結

果を第1表に示す。

【0022】比較例1

実施例1において(a)成分を粘度平均分子量が18500であるポリカーボネート(出光石油化学(株)製、タフロンFN1700とFN1900を配合比1:3でブレンドしたもの)(以下「PC2」という)に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0023】比較例2

実施例1において(a)成分の量を80重量部から60重量部に、(b)成分の量を20重量部から40重量部に、(c)成分の量を15重量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0024】比較例3

実施例1において(a)成分の量を80重量部から100重量部に、(b)成分の量を20重量部から0重量部に、(c)成分の量を15重量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0025】比較例4

*実施例1において(c)成分として複合ゴム中のポリオルガノシロキサン含有量が10重量%であるとともにn-ブチルアクリレートゴム含有量が70重量%であり、スチレン-アクリルニトリル50重量部(複合ゴム100重量部に対して)であるグラフト共重合体(三菱レーヨン(株)製、メタブレンS2001)(以下「S2」という)に変え、(a)成分の量を80重量部から90重量部に、(b)成分の量を20重量部から10重量部に、(c)成分の量を15重量部から5重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0026】比較例5

実施例1において(a)成分の量を80重量部から70重量部に、(b)成分の量を20重量部から0重量部に、(c)成分をS1からABS樹脂(サンタックAT-05、ブタジエン含量12~13%)に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を第1表に示す。

【0027】

20 【表1】

*

第 1 表

	配合組成				
	(a) 成分 ポリカーボネート樹脂		(b) 成分 AS樹脂	(c) 成分 複合ゴム	
	種類	重量部	重量部	種類	重量部
実施例1	PC1	80	20	S1	15
実施例2	PC1	90	10	S1	10
実施例3	PC1	85	15	S1	5
比較例1	PC2	80	20	S1	10
比較例2	PC1	60	40	S1	10
比較例3	PC1	100	0	S1	10
比較例4	PC1	90	10	S2	5
比較例5	PC1	70	0	ABS	30

【0028】

※ ※【表2】

第 1 表 (つづき)

	性					流動性 MFR g/10分
	引張伸び率 (%) 初期 : 耐熱老化 試験後 (23℃)	引張伸び率 (%) 初期 : 耐熱老化 試験後 (-10℃)	引張伸び率 (%) 初期 : 耐熱老化 試験後 (-10℃)	引張伸び率 (%) 初期 : 耐熱老化 試験後 (-10℃)	腐化温度 (℃) 初期 : 耐熱老化 試験後	
実施例 1	110 94	97 92	97 92	97 92	-65 以下 -65以下	49
実施例 2	120 102	120 98	120 98	120 98	-65 以下 -65以下	40
実施例 3	110 97	103 92	103 92	103 92	-65 以下 -65以下	45
比較例 1	100 40	98 26	98 26	98 26	-65 以下 -20	60
比較例 2	105 28	96 18	96 18	96 18	-65 以下 -30	68
比較例 3	130 120	130 96	130 96	130 96	-65 以下 -65以下	21
比較例 4	125 42	115 28	115 28	115 28	-65 以下 -25	35
比較例 5	100 28	92 17	92 17	92 17	-65 以下 0	40

【0029】

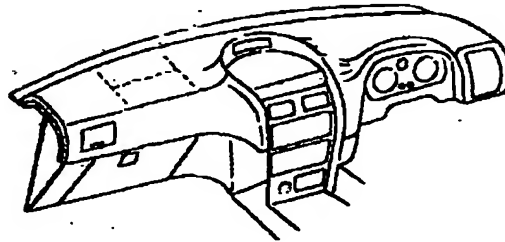
【発明の効果】本発明の自動車用内装部品は、低温から高温までの幅広い環境条件に適応可能な耐熱老化性能に優れ、エアバッグ展開性能を満足し、特に自動車用内装部品本体とエアバッグドアを一体化し成形したものは、*

*上記の性能を有すると共に、コスト的にも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 インストルメントパネル本体とエアバッグドアを一体化し成形された本発明の一例を示す斜視図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード (参考)

)

C08L 25:00
51:08
51:00)

(C08L 69:00
33:06
51:08
51:00)

(C08L 69:00
33:18
51:08
51:00)

(72)発明者 原 公一

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 菅原 利昭

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高橋 秀昭
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) When it consists of a component, a (B) component, and a (C) component and the sum total of the (A) component and the (B) component is made into the 100 weight sections, (A) The polycarbonate resin 95 whose viscosity average molecular weight a component is 19000 or more - 65 weight sections, (B) The polymer 5 - 35 weight sections by which the component was obtained at least from a kind of monomer chosen from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, (C) to the compound rubber which a component becomes from 20 - 40 % of the weight of polyorganosiloxanes, and 80 - 60 % of the weight of acrylate system rubber The resin constituent containing the graft copolymer 1 to which the graft polymerization of a kind of monomer chosen from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out - 20 weight sections is fabricated. Interior parts for automobiles with which the becoming air bag door was unified.

[Claim 2] (B) Interior parts for automobiles according to claim 1 whose component is a styrene acrylonitrile copolymer.

[Claim 3] The claim 1 whose tension pace of expansion in 110 degrees C, 23 degrees C after the heat-resistant aging test of 2400 hours, or -10 degrees C a resin constituent is 30% or more of thing, or interior parts for automobiles given in two.

[Claim 4] Interior parts for automobiles according to claim 1 to 3 whose interior parts for automobiles are instrument panels.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is the interior parts for automobiles which have the air bag door section excellent in the heat-resistant aging performance which can be adapted for the broad environmental condition from low temperature to an elevated temperature in more detail, especially the interior parts for automobiles with which the air bag door was unified about the interior parts for automobiles which have the air bag door section. For example, instrument panel, Door trim, It is related with a pillar garnish etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the automobile, it is the purpose which raises the safe performance to the human body at the time of the occurrence of accident, and the air bag is carried as standard. It is important for this air bag that it can develop by the broad environmental condition from low temperature to an elevated temperature. Now, in interior parts for automobiles, such as an instrument panel, as this soma material, the glass fiber strengthening AS resin, the polypropylene resin, etc. are used, and material with it is used for the air bag door section to develop. [there is little temperature dependence, such as a thermoplastic olefin system elastomer and strong against a shock] However, with such composition, it attaches, and man day metallurgy type costs etc. are mostly needed, and there is a problem that it does not escape becoming expensive.

[0003] On the other hand, using the composite material which consists of polycarbonate resin and ABS plastics, interior parts for automobiles, such as an instrument panel which the air bag door and the main part consisted of in one, are developed, and it is marketed in recent years. However, this thing has the problem that degradation by heat etc. tends to progress, after many years past.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is the interior parts for automobiles which were excellent in the heat-resistant aging performance which can be adapted for the broad environmental condition from low temperature to an elevated temperature under such a situation, and interior parts for automobiles which it comes to fabricate with an air bag door in one especially. For example, instrument panel, Door trim, It aims at offering a pillar garnish etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out that the purpose could be attained by using the resin constituent which combined a specific polymer and a specific graft copolymer with polycarbonate resin as a molding material, as a result of repeating research wholeheartedly that the interior parts for automobiles which have the aforementioned desirable property, especially the interior parts for automobiles united with the air bag door should be developed. this invention is completed based on this knowledge. Namely, when this invention consists of the (A) component, a (B) component, and a (C) component and the sum total of the (A) component and the (B) component is made into the 100 weight sections, (A) The polycarbonate resin 95 whose viscosity average molecular weight a component is 19000 or more - 65 weight sections, (B) The polymer 5 - 35 weight sections by which the component was obtained at least from a kind of monomer chosen from an aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, To and the compound rubber which the (C) component becomes from 20 - 40 % of the weight of polyorganosiloxanes, and 80 - 60 % of the weight of acrylate system rubber The resin constituent containing the graft copolymer 1 to which the graft polymerization of a kind of monomer chosen from an aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out - 20 weight sections is fabricated. The interior parts for automobiles with which the becoming air bag door was unified, and the interior parts for automobiles with which it comes to be fabricated especially in [an air bag door] one are offered.

[0006]

[Embodiments of the Invention] In the interior parts for automobiles of this invention, as polycarbonate resin of the (A) component in the resin constituent used as a molding material, there is especially no limit and it can use various things. This polycarbonate resin can be manufactured by making polycarbonate precursors, such as the method used commonly, for example, a dihydric phenol, a phosgene, or a carbonate compound, react. Specifically, in solvents, such as a methylene chloride, under existence of a well-known acid acceptor and a molecular weight modifier, a branching agent is added as occasion demands and it is further manufactured according to the reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor like a phosgene, or the ester exchange reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor like diphenyl carbonate.

[0007] Although there are various things as a dihydric phenol, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane [common-name:bisphenol A] is suitable especially. As bisphenols other than bisphenol A For example A screw Methane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Ethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Butane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Octane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Phenylmethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Propane; A screw (4-hydroxy-1-methylphenyl) Naphthyl methane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Propane; (4-hydroxy-t-butylphenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3-promo phenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3, 5-tetramethyl phenyl) 2, 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane; 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-tetrapod chlorophenyl) propane; Screw (hydroxy aryl) alkanes, such as 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-tetrabromo phenyl) propane 1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclopentane; 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - Screw (hydroxy aryl) cycloalkanes, such as a 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexane 4 4'-dihydroxy phenyl ether; Dihydroxy aryl ether, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and the 3'-dimethylphenyl ether, 4 4'-dihydroxy phenyl sulfide; Dihydroxy diaryl sulfides, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and a 3'-dimethylphenyl sulfide 4 4'-dihydroxy phenyl sulfoxide; Dihydroxy diaryl sulfoxides, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and a 3'-dimethylphenyl sulfoxide 4 4'-dihydroxy diphenylsulfone; dihydroxydiphenyl, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and dihydroxy diaryl sulfones, such as - dimethyl diphenylsulfone, 3 '4, 4'-dihydroxydiphenyl, is mentioned. These dihydric phenols may be used independently, respectively, and two or more sorts may be mixed and used for them.

[0008] Moreover, as a carbonate compound, dialkyl carbonate, such as diaryl carbonate and dimethyl carbonate, such as diphenyl carbonate, and diethyl carbonate, etc. is mentioned. And usually, it is used for the polymerization of a polycarbonate and can be easy to use various kinds of things as a regulator. As a monohydric phenol, specifically for example A phenol, o-n-butylphenol, m-n-butylphenol, p-n-butylphenol, o-isobutyl phenol, m-isobutyl phenol, p-isobutyl phenol, o-t-butylphenol, m-t-butylphenol, p-t-butylphenol, an o-n-pentyl phenol, an m-n-pentyl phenol, an p-n-pentyl phenol, an o-n-hexyl phenol, an m-n-hexyl phenol, an p-n-hexyl phenol, a p-t-octyl phenol, o-cyclohexyl phenol, m-cyclohexyl phenol, p-cyclohexyl phenol, o-phenylphenol, m-phenylphenol, p-phenylphenol, an o-n-nonyl phenol, an m-n-nonyl phenol, an p-n-nonyl phenol, o-cumyl phenol, m-cumyl phenol, p-cumyl phenol, o-naphthyl phenol, m-naphthyl phenol, p-naphthyl phenol, 2, 5-G t-butylphenol; 2 and 4-G t-butylphenol; 3, 5-G t-butylphenol; 2, 5-JIKUMIRU phenol; 3, 5-JIKUMIRU phenol; p-cresol, a BUROMO phenol, tribromophenol, etc. are mentioned. In these monohydric phenols, p-t-butylphenol, p-cumyl phenol, p-phenylphenol, etc. are used preferably.

[0009] As a branching agent, in addition, for example 1, 1, and 1-tris Ethane; alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl) (-- four - hydroxyphenyl --) - one -- three -- five - triisopropyl -- benzene --; -- one - [-- alpha - a methyl - alpha - (4'-hydroxyphenyl) -- ethyl --] - four - [-- alpha -- ' - alpha -- ' - a screw (4"-hydroxyphenyl) -- ethyl --] -- benzene --; -- FURORO -- a glycine -- trimellitic acid -- an isatin screw (o-cresol) etc. -- the compound which has three or more functional groups can also be used As polycarbonate resin used in this invention, a viscosity average molecular weight M_v has 19000 or more good things, and are 19500-24000 preferably. If a viscosity average molecular weight M_v is smaller than 19000, there is a possibility that heat-resistant aging nature may become inadequate. Moreover, one sort of this polycarbonate resin may be used and it may be used combining two or more sorts.

[0010] Moreover, in the aforementioned resin constituent, the polymer used as a (B) component is the homopolymer or copolymer obtained from a kind of monomer chosen from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound at least. Although the polymer of this (B) component has the operation which gives a fluidity to a resin constituent, in order that the dispersibility of the rubber-like component which is the below-mentioned (C) component may also raise it, it is desirable that they are the polymer obtained from the same thing as the graft copolymerization component of a ** (C) component or the good polymer of a ** (C) component and compatibility, and the copolymer of an aromatic alkenyl compound and a vinylcyanide compound is especially suitable for it. As the aforementioned aromatic alkenyl compound, although styrene, an alpha methyl styrene, o-, m- or p-methyl styrene, ethyl styrene, a vinyl xylene, monochlorostyrene, dichloro styrene, a monochrome bromostyrene, dibromo styrene, p-t-butyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned, for example, styrene and an alpha methyl styrene are desirable in these. As a methacrylic ester, although methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, glycidyl methacrylate, etc. are mentioned, for example, methyl methacrylate is desirable in these. As an acrylic ester, although methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, etc. are mentioned, for example, methyl acrylate and ethyl acrylate are desirable in these. As a vinylcyanide compound, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned, for example.

[0011] One sort of copolymers which could use one sort of homopolymers obtained by choosing one sort suitably out of the aforementioned various monomers as a (B) component in this invention, and carrying out a polymerization, and were obtained by choosing two or more sorts suitably and carrying out a polymerization may be used, or two or more sorts may be suitably chosen out of this homopolymer or a copolymer, it may combine, and you may use. As the above-mentioned homopolymer, polystyrene, the poly alpha methyl styrene, a polymethylmethacrylate, poly methyl acrylate, polyethylacrylate, a polyacrylonitrile, etc. are mentioned, for example, and a styrene acrylonitrile copolymer, an acrylonitrile-methyl-methacrylate copolymer, an acrylonitrile-styrene-acrylic-ester copolymer, a styrene-alpha-methyl-styrene copolymer, etc. are mentioned as a copolymer. Also in these, especially a styrene acrylonitrile copolymer is suitable.

[0012] On the other hand, as a rubber-like component which is the (C) component in a resin constituent, the graft copolymer to which the graft polymerization of a kind of monomer chosen from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out at least is used for the compound rubber of a polyorganosiloxane and acrylate system rubber. The compound rubber which constitutes this graft copolymer consists [20 - 40 % of the weight of polyorganosiloxanes] of 75 - 65% of the weight of a rate preferably 25 to 35% of the weight 80 - 60 % of the weight of acrylate

system rubber. And the graft copolymer to which the above-mentioned graft copolymer carried out the graft polymerization of at least one sort of the above-mentioned monomer at a rate of 50 - 80 weight section to this compound rubber 100 weight section is used preferably.

[0013] This (C) component is a rubber-like component of the core-shell structure where the graft polymerization of the styrene-acrylic chain etc. was carried out to this compound rubber, and the manufacturing method is indicated by JP,64-79257,A. After infiltrating the alkyl (meta) acrylate component which becomes the polyorganosiloxane latex obtained by adding and carrying out the polymerization of a cross linking agent and the graft decussation agent (vinyl-group content siloxane), for example to dimethylsiloxane as compound rubber in this graft copolymer from alkyl (meta) acrylate and polyfunctional alkyl (meta) acrylate, the compound rubber which consists of polyorganosiloxane rubber obtained by adding a radical polymerization initiator and carrying out a polymerization and acrylate system rubber is mentioned preferably. The same thing as what was illustrated in explanation of the aforementioned (B) component as the aromatic alkenyl compound which carries out graft polymerization to this compound rubber, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound can be mentioned. Although one sort of these monomers may be used and you may use combining two or more sorts, using especially combining styrene and acrylonitrile is desirable. And it is advantageous to carry out graft polymerization in one step or two steps or more.

[0014] In this invention, as this (C) component, one sort of aforementioned graft copolymers may be used, and you may use combining two or more sorts. the blending ratio of coal of each component in the resin constituent used as a molding material of the interior parts for automobiles of this invention -- the (A) component 95 - 65 weight sections -- desirable -- 90 - 75 weight section, and the (B) component 5 - 35 weight sections -- desirable -- the mixture 100 weight section with 10 - 25 weight section -- receiving -- the (C) component -- 1 - 20 weight section -- what is necessary is for 5 - 15 weight section to come out comparatively preferably, and just to select In the blending ratio of coal of the aforementioned (A) component and the (B) component, when the heat-resistant aging nature of a request of the (A) component under in 65 weight sections is hard to be obtained and 95 weight sections are exceeded, there is a possibility that a fluidity may fall. When there is a possibility that a desired pace of expansion may not be obtained for the loadings of the (C) component after a heat-resistant aging test under in 1 weight section, on the other hand and 20 weight sections are exceeded, there is an inclination for a fluidity to fall.

[0015] In this resin constituent, in the range by which the purpose of this invention is not spoiled according to a request other than the aforementioned indispensable component Antioxidants, such as various well-known additives, for example, the Lynn system antioxidant, a phenol system antioxidant, and a sulfur system antioxidant, Ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol system and a benzophenone system, the light stabilizer of a hindered amine system, Internal lubricant, such as an aliphatic carboxylate system, paraffin series, a silicone oil, and a polyethylene wax, and also a flame retarder, a fire-resistant assistant, an antistatic agent, an inorganic bulking agent and an organic bulking agent, a release agent, a coloring agent, etc. can be blended. As the manufacture method of this resin constituent, there is especially no limit and it can use a well-known method. For example, a resin constituent can be prepared by using a ribbon tumbler, a Henschel mixer, a Banbury mixer, a drum tumbler, a monopodium screw extruder, a twin screw extruder, a ko kneader, a multiaxial screw extruder, etc., blending the various additives used by the aforementioned (A) component, the (B) component, the (C) component, and request, and kneading. In addition, the heating temperature for kneading is usually chosen in 240-300 degrees C.

[0016] In this invention, that whose melt flow rates (280 degrees C, 5.0kg load) the tension pace of expansion in 110 degrees C, 23 degrees C after the heat-resistant aging test of 2400 hours, or -10 degrees C is 30% or more, and the brittle temperature after this examination is -30 degrees C or less, and are 30g / 10 minutes or more is suitable for the resin constituent obtained by doing in this way as a molding material of the interior parts for automobiles. In addition, this heat-resistant aging test is performed according to the following method. A resin constituent is used and it is JIS. ASTM after producing A type test piece, leaving it in 110-degree C oven for 2400 hours and performing a heat-resistant aging test Based on D638, the tension pace of expansion (%) and brittle temperature (degree C) in each temperature of 23 degrees C and -10 degrees C are measured. What was obtained by fabricating according to a well-known method using the aforementioned resin constituent, and was especially fabricated in one with the air bag door is suitable for the interior parts for automobiles of this invention. Drawing 1 is the perspective diagram showing the instrument panel which is an example of an air bag door and the interior parts for automobiles of this invention fabricated in one, in drawing, a dashed line portion is the air bag door section, and an air bag is contained by the inside.

[0017]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples. The used material is as follows.

Polycarbonate resin:/made from Idemitsu Petrochemistry "TAFURONFN2200A" "FN1900A" was blended, and it adjusted to the viscosity average molecular weight (Mv) 20500.

"290FF" AS resin: By the techno polymer company

"AT-05" ABS plastics: By Mitsui Chemicals, Inc.

30 % of the weight compound rubber S2 of compound rubber S1:polyorganosiloxane ["meta-brain trust SRK-200" by Mitsubishi Rayon Co., Ltd., and] contents: The "meta-brain trust S-2001" by Mitsubishi Rayon Co., Ltd., 10 % of the weight [0018] of polyorganosiloxane contents The test method used in the example is as follows.

(1) After the measuring method of the measuring method viscosity average molecular weight Mv of a viscosity average molecular weight Mv measures the viscosity of the methylene-chloride solution in 20 degrees C and asks for limiting viscosity [eta] from this with an Ubbelohde viscometer, compute it by the following formula.

[eta] Measurement ASTM of =1.23x10-5Mv0.83(2) **** elongation Based on D638, the **** elongation (%) under

temperature atmosphere (23 degrees C and -10 degrees C) is measured.

(3) Measurement JIS of a brittle temperature Based on K7216, the ambient temperature from which the brittle fracture number became five or more for the first time is measured as a brittle temperature using ten A type test pieces. In addition, -65 degrees C or less cannot be measured from the relation of a measurement machine, and the brittle temperature was made into -65 degrees C or less when the destructive number of the test piece measured ten at -65 degrees C was five or less.

(4) Measurement JIS of a melt flow rate Based on K7210, it measures by 280 degrees C and 5.0kg load.

[0019] The example 1 (following a) component 80 weight section, the (b) component 20 weight section, the (c) component 15 weight section, After mixing uniformly the phosphorus system antioxidant (made in [Tiba Special TI Chemicals], IRUGAHOSU 168) 0.1 weight section, and the phenol system antioxidant (made in [Tiba Special TI Chemicals], IRUGA NOx 1076) 0.1 weight section using a Henschel mixer, Melting kneading was carried out in the single screw extruder (NVC 50B) at the resin temperature of about 250 degrees C - 300 degrees C, and pellet 100kg was obtained.

(a) The polycarbonate whose viscosity average molecular weight is 20000 (the product made from Idemitsu Petrochemistry, thing which blended TAFURON FN2200 and FN1900 with the compounding ratio 1:2) (henceforth "PC1")

(b) Styrene acrylonitrile copolymer (the product made from Techno Polymer, 290FF) (henceforth an "AS resin")

(c) The graft copolymer which n-butyl acrylate rubber content is 70 % of the weight while the polyorganosiloxane content in compound rubber is 30 % of the weight, and is the styrene-acrylic nitril 50 weight section (as opposed to the compound rubber 100 weight section) (the product made from Mitsubishi Rayon, meta-brain trust SRK- 200) (henceforth "S1")

Using the obtained pellet, first, the melt flow rate was measured, subsequently the **** elongation test piece and the piece of a brittleness temperature test were created, under the atmosphere of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity, it was left for 24 hours or more, and conditioning was carried out, and the tension test and the brittleness temperature test were carried out and it considered as initial **** (%) and elongation, and the initial brittle temperature (degree C), respectively. Furthermore, the heat-resistant aging test which leaves the test piece after the aforementioned conditioning in oven with a temperature of 110 degrees C for 2400 hours was carried out. The piece of an oven blank test was taken out after this time progress, under the atmosphere of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity, it was left for 24 hours or more, and conditioning was carried out, and the tension test and the brittleness temperature test were carried out and it considered as the brittle temperature after **** (%) and elongation after a heat-resistant aging test, and a heat-resistant aging test (degree C), respectively. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0020] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 10 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 90 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in example 2 example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0021] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 15 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 85 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in example 3 example 1, at 5 weight sections. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0022] Except having changed the (a) component into the polycarbonate (the product made from Idemitsu Petrochemistry, thing which blended TAFURON FN1700 and FN1900 with the compounding ratio 1:3) (henceforth "PC2") whose viscosity average molecular weight is 18500 in example of comparison 1 example 1, the resin constituent was created and evaluated similarly. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0023] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 40 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 60 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in example of comparison 2 example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0024] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 0 weight section from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into the 100 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in example of comparison 3 example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0025] While the polyorganosiloxane content in compound rubber is 10 % of the weight as a (c) component in example of comparison 4 example 1, n-butyl acrylate rubber content is 70 % of the weight. It changes into the graft copolymer (the product made from Mitsubishi Rayon, meta-brain trust S2001) (henceforth "S2") which is the styrene-acrylic nitril 50 weight section (as opposed to the compound rubber 100 weight section). (a) The resin constituent was similarly created and evaluated from 80 weight sections to 90 weight sections except having changed the amount of the (b) component into 10 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 5 weight sections for the amount of a component from 15 weight sections. An evaluation result is shown in the 1st table.

[0026] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 0 weight section from 20 weight sections, and having changed the (c) component into 70 weight sections for the amount of the (a) component from S1 from 80 weight sections, in example of comparison 5 example 1, at ABS plastics (SANTAKKU AT-05, 12 - 13% of butadiene contents). An evaluation result is shown in the 1st table.

[0027]

[Table 1]

第 1 表

	配合組成				
	(a) 成分 ポリカーボネート樹脂		(b) 成分 A S 樹脂	(c) 成分 複合ゴム	
	種類	重量部	重量部	種類	重量部
実施例 1	P C 1	80	20	S 1	15
実施例 2	P C 1	90	10	S 1	10
実施例 3	P C 1	85	15	S 1	5
比較例 1	P C 2	80	20	S 1	10
比較例 2	P C 1	60	40	S 1	10
比較例 3	P C 1	100	0	S 1	10
比較例 4	P C 1	90	10	S 2	5
比較例 5	P C 1	70	0	A B S	30

[0028]

[Table 2]

第 1 表 (つづき)

	物 性					
	引張伸び率 (%)		引張伸び率 (%)		脆化温度 (°C)	流動性 M P R
	初期	耐熱老化 試験後 (23°C)	初期	耐熱老化 試験後 (-10°C)		
実施例 1	110	94	97	92	-65 以下 -65 以下	49
実施例 2	120	102	120	98	-65 以下 -65 以下	40
実施例 3	110	97	103	92	-65 以下 -65 以下	45
比較例 1	100	40	98	26	-65 以下 -20	60
比較例 2	105	28	96	18	-65 以下 -30	68
比較例 3	130	120	130	96	-65 以下 -65 以下	21
比較例 4	125	42	115	28	-65 以下 -25	35
比較例 5	100	28	92	17	-65 以下 0	40

[0029]

[Effect of the Invention] The interior parts for automobiles of this invention are excellent in the heat-resistant aging performance which can be adapted for the broad environmental condition from low temperature to an elevated temperature, and satisfy an air bag expansion performance, and especially the thing that unified and fabricated the main part for automobiles of interior parts and the air bag door is advantageous also in cost while it has the above-mentioned performance.

[Translation done.]

L4 ANSWER 81 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 132:309392 CA

TI Light-color fire-resistant phosphor-containing **polycarbonate**
molding composition

IN Nodera, Akio; Manda, Naoki

PA Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K003-02; C08K009-02; C08L025-02; C08L051-04; B29C045-00;

B29C047-00; **C08L069-00**; C08L027-12; C08L083-04; B29K069-00

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

Section cross-reference(s): 37

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000119504	A2	20000425	JP 1998-294872	19981016
AB	Title fire-resistant compn. for molding articles with good impact strength and appearance comprises (A) resin blend of 20-100 wt% polycarbonates and 80-0 wt% styrenic polymers 100, and (B) TiO ₂ -stabilized phosphor 0.1-10 parts. Thus, a compn. comprising bisphenol A polycarbonate (Toughlon A 1900) 100, PTFE (F 201L) 0.3, phenolic resin and TiO ₂ -treated P (Novared 280C) 1.6, and TiO ₂ 2 parts showed melt flow (Q value) 14, Izod impact strength 65 kJ/m ² , flame resistance (UL 94) V-0, and good surface appearance.				
ST	fire resistant polycarbonate compn styrenic polymer phosphate				
IT	Polysiloxanes, uses				
	RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)				
	(KC 89, compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Fluoropolymers, uses				
	RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)				
	(compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Impact-resistant materials				
	(polycarbonate blend, compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Polymer blends				
	RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)				
	(polycarbonate-styrenic polymer; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Fire-resistant materials				
	Fireproofing agents				
	(prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Molded plastics, uses				
	Polycarbonates , uses				
	RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)				
	(prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. polycarbonate molding compn.)				
IT	Phenolic resins, uses				
	RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)				

(red phosphor-treated with; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 106677-58-1, DP 611
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (compn. contg., **polycarbonate** blend; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 24936-68-3, Toughlon A 1900, uses 25037-45-0, Bisphenol A **polycarbonate**
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (compn. contg., styrenic polymer blend; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 9002-84-0, F 201L 13463-67-7, CR 63, uses 149718-92-3, **Metablen S 2001**
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 265108-47-2, Novared 280C
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fire-retardant, compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 106974-54-3, IT 44
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (impact-resistant, **polycarbonate** blend, compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

IT 7723-14-0, Novaexcel 140, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (red, fire-retardant, compn. contg.; prepn. of light-color fire-resistant phosphor-contg. **polycarbonate** molding compn.)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119504

(P2000-119504A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 2 0 6
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	4 F 2 0 7
9/02		9/02	
C 0 8 L 25/02		C 0 8 L 25/02	
51/04		51/04	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-294872	(71)出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22)出願日	平成10年10月16日(1998.10.16)	(72)発明者	野寺 明夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72)発明者	瀧田 直樹 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(74)代理人	100081765 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

(57)【要約】

【課題】ポリカーボネート樹脂の赤リンによる難燃化において、淡色、明色系への調色が容易で、衝撃強度、成形品外観にすぐれた成形品を成形可能な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品を提供すること。

【解決手段】(A)ポリカーボネート樹脂20～100重量%および(B)スチレン系樹脂80～0重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C)酸化チタン安定化処理赤リン0.1～10重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。酸化チタン安定化処理は、熱硬化性樹脂などの他の表面処理との複合処理赤リンが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂20～100重量%および(B) スチレン系樹脂80～0重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C) 酸化チタン安定化処理赤リン0.1～10重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 酸化チタン安定化処理赤リンが他の安定化処理との複合処理赤リンである請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 スチレン系樹脂がゴム変性スチレン系樹脂であり、(A) ポリカーボネート樹脂50～95重量%および(B) ゴム変性スチレン系樹脂50～5重量%からなる請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、(D) フルオロオレフィン樹脂を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、(E) コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、1～30重量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 さらに、(F) 官能基含有シリコン化合物を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなるL値が70以上の成形品。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなるOA機器、情報・通信機器、電気・電子機器または家庭電化機器のハウジングまたはそれらの部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関し、さらに詳しくは、赤リンにより難燃化され、着色性が良好で、衝撃強度にすぐれた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、すぐれた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性、寸法安定性などにより、OA(オフィスオートメーション)機器、情報・通信機器、電気・電子機器、家庭電化機器、自動車分野、建築分野等様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器、家庭電化機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される

分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

【0003】一方、近時、成形品が複写機、ファックスなどのOA機器、電話機、通信機などの情報・通信機器、電気・電子機器などの部品やハウジングなどの場合には、形状が複雑になること、リブやボスなどの凹凸が成形品に形成されることなどの理由から、ポリカーボネート樹脂の熔融流動性、すなわち射出成形性を高めた組成物が求められている。この成形性の改善としては、耐衝撃性などの物性も考慮して、ゴム変性スチレン系樹脂との配合組成物が多く提案されている。

【0004】ポリカーボネート樹脂の熔融流動性の改良のために、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(ABS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニトリル・スチレン樹脂(AS樹脂)などのスチレン系樹脂をポリカーボネート樹脂に配合した組成物は、ポリマーアロイとして、その耐熱性、耐衝撃性の特性を生かし、多くの成形品分野に用いられてきている。一方、これらの用途の中でも、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器などの場合には、その製品の安全性を高めるために、あるレベル以上の難燃性が求められている。

【0005】ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近時安全性、環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。ノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示し、多くの方法が提案されている。

【0006】具体的には、たとえば特開昭61-55145号公報には、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂、(B)ABS樹脂、(C)AS樹脂、(D)ハロゲン化合物、(E)リン酸エステル、(F)ポリテトラフルオロエチレン成分からなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。特開平2-32154号公報には、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂、(B)ABS樹脂、(C)AS樹脂、(D)リン酸エステル、(E)ポリテトラフルオロエチレン成分からなる難燃性高衝撃性ポリカーボネート成形用組成物が記載されている。特開平8-239565号公報には、(A)芳香族ポリカーボネート、(B)ゴム状弾性体を含有する耐衝撃ポリスチレン樹脂、(C)ハロゲン非含有リン酸エステル、(D)コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体、(D)タルクを含むポリカーボネート樹脂組成物が記載されている。

【0007】これらは、いずれも、ポリカーボネートの熔融流動性の改良による成形性、耐衝撃性、難燃性の改

良を目的としたもので、すぐれた効果を生かし、各種成形品として用いられてきている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂、あるいはポリカーボネート樹脂とゴム変性スチレン系樹脂からなる良溶融流動性組成物を有機リン系難燃剤で難燃化する場合には、リン酸エステル化合物などを比較的多量に配合する必要がある。また、リン酸エステル化合物は難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型腐食、成形品が加熱下に置かれたり、高温湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点がある。

【0008】他方、ポリカーボネート樹脂の非ハロゲン系難燃化の方法として、赤リンを用いることが良く知られている。例えば特公平5-18356号公報には、黄リン転化処理法により直接的に得られる破砕面のない球体様赤リンに転化した赤リンを含む難燃性熱可塑性樹脂組成物、さらに赤リンを被覆処理することも開示されている。また、特開平7-53779号公報には、前記において、分散剤の存在下に転化処理した球体様または微粉末状赤リンに表面処理をした赤リンを用いることが開示されている。これらの記載からも明らかなように、難燃剤としての赤リンは、その表面を熱硬化性樹脂や無機化合物で被覆する安定化処理により、貯蔵、保管、輸送、取り扱い時、熱可塑性樹脂との混練時における、安全性の確保、ホスフィンガスの発生の抑制が図られている。

【0009】しかしながら、赤リンは比較的少量の添加により、すぐれた難燃性を示すものであるが、ポリカーボネート樹脂への添加により、着色し、淡色、明色系（例えばL値が70以上）に着色する場合には、赤リンによる赤着色が発生し、この赤着色を補うために、酸化チタンを多く添加する必要がある。ポリカーボネート樹脂に3重量%以上の酸化チタンを添加すると、加熱溶融時に樹脂が分解し易く、結果として、衝撃強度など強度の大幅な低下、成形品表面にシルバーが発生するなどの問題点があり、すぐれた難燃効果がありながら赤リンの使用は、大きく制限されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の下、ポリカーボネート樹脂の赤リンによる難燃化において、ポリカーボネート樹脂に悪影響がなく、衝撃強度、成形品外観にすぐれた成形品を成形可能な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的を達成するため、本発明者らは、難燃性ポリカーボネート樹脂の赤リンによる難燃化において、成形性、外観、物性などの改良について鋭意検討した。その結果、赤リンを難燃剤として含有するポリカーボネート樹脂、またはゴム変性スチレン系樹脂を含有してなる樹脂組成物に、特定の安

定化処理赤リンを選択使用することにより、難燃性を低下させることなく、成形性、外観、衝撃強度の低下を防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリカーボネート樹脂20～100重量%および(B) スチレン系樹脂80～0重量%からなる樹脂100重量部に対して、(C) 酸化チタン安定化処理赤リン0.1～10重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

10 (2) 酸化チタン安定化処理赤リンが他の安定化処理との複合処理赤リンである上記(1)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(3) スチレン系樹脂がゴム変性スチレン系樹脂であり、(A) ポリカーボネート樹脂50～95重量%および(B) ゴム変性スチレン系樹脂50～5重量%からなる上記(1)または(2)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(4) さらに、(D) フルオロオレフィン樹脂を、

(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する上記(1)～(3)の

20 いずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(5) さらに、(E) コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体を、(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、1～30重量部含有する上記(1)～

(4) のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(6) さらに、(F) 官能基含有シリコン化合物を、

(A) および(B) からなる樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部含有する上記(1)～(5)の

30 (7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなるL値が70以上の成形品。

(8) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなるOA機器、情報・通信機器、電気・電子機器または家庭電化機器のハウジングまたはそれらの部品を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

40 まず、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の構成成分(A)～(C)について説明する。

(A) ポリカーボネート樹脂(PC)

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する(A)成分であるポリカーボネート樹脂(PC)としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは溶融法、すなわち、二価フェノールとホスゲンの反応、二価フェノールとジフェニルカーボネート

などとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0014】2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

【0015】特に好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0016】なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(オクレゾール)などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0017】また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含むポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。本発明において用いられる(A)成分のポリカーボネート樹脂は、構造中に実質的にハロゲンを含まないものが好ましい。また、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に14,000~40,000のものが好適である。

【0018】(B) スチレン系樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分のスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族単量体20~100重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体0~60重量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体0~50重量%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体がある。これらの重合体としては、ポリスチレン(GP PS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)などがある。

【0019】また、スチレン系樹脂としてはゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂としては、たとえば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

【0020】ゴム変性スチレン系樹脂中のゴムの含有量は、例えば2~50重量%、好ましくは、5~30重量%、特に5~15重量%である。ゴムの割合が2重量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、50重量%を超えると熱安定性が低下したり、溶融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題が生じる場合がある。上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレングム(SBS)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレングム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン(例えば1, 2-ビニル結合を1~30モル%、1, 4-シス結合を30~42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエン(例えば1, 2-ビニル結合を20モル%以下、1, 4-シス結合を78モル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【0021】つぎに、本発明においては、(B)成分のスチレン系樹脂は、本発明の難燃性とは直接関係はなく、ポリカーボネート樹脂の溶融流動性を改良する必要がある場合に配合されるものである。ここで、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)スチレン系樹脂の配合比

は、通常(A)ポリカーボネート樹脂20~100重量%、好ましくは50~95重量%、(B)スチレン系樹脂が80~0重量%、好ましくは50~5重量%である。ここで、(A)成分のポリカーボネート樹脂が20重量%未満では、耐熱性、強度が十分でなく、(B)成分のスチレン系樹脂が5重量%未満では成形性の改良効果が不十分である場合がある。なお、この場合の(B)スチレン系樹脂としては、前記したゴム変性スチレン系樹脂が好ましく用いられる。これらの配合比は、ポリカーボネート樹脂の分子量、スチレン系樹脂の種類、分子量、メルトインデックス、ゴムの含有量や成形品の用途、大きさ、厚みなどを考慮して適宜決定される。

【0022】(C)酸化チタン安定化処理赤リン
本発明で用いる酸化チタン安定化処理赤リンとは、赤リンの安定化のための多くの各種処理の中から酸化チタン安定化処理(表面被覆)を選択したものである。この酸化チタンに用いられる赤リンとしては、古くから知られている粉砕赤リンを篩別して粒度を調整したものや、黄リンを熱転化することにより直接得られる球体状のものであってもよい。酸化チタンによる安定化のための処理量は、赤リンに対して、通常1~50重量%程度である。なお、赤リンの酸化チタンによる処理は、必ず必要であるが、他の公知の赤リンの安定化のための表面処理(表面被覆)が併用されていてもよく、特に他の安定化処理との複合処理が好ましく用いられる。

【0023】これらの他の安定化表面処理としては、熱硬化性樹脂、無機化合物、金属などによる処理がある。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フェノールホルマリン樹脂、尿素樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などを例示できる。無機化合物としては、シリカ、ベントナイト、ゼオライト、カオリン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどをあげることができる。また、金属としては、通常無電解メッキが可能な金属であり、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、アルミニウムなどを例示できる。

【0024】また、これらの安定化表面処理は、2種以上を併用することもできる。これらの表面処理と酸化チタンの表面処理は、同時に行うこともでき、また、酸化チタン処理を、他の安定化表面処理の前後で別々に二段処理することもできる。これらの安定化表面処理の赤リンへの被覆量は、赤リンの含有率が20重量%以上となること、難燃化効率とコストの点から好ましい。本発明で用いる安定化処理赤リンとしては、平均粒子径が0.1~100 μm 、好ましくは0.5~50 μm の範囲である。

【0025】(C)成分の酸化チタン安定化処理赤リン

の含有量は、前記(A)ポリカーボネート樹脂および(B)スチレン系樹脂からなる樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~6重量部、より好ましくは0.3~4重量部である。ここで、含有量が0.1未満では、成形品の難燃性が十分でなく、10重量部を越えると成形時の臭気の発生、物性などの点から望ましくない。なお、本発明では、赤リンとともに、安定剤として公知のトリフェニルホスファイト、トリス(2,4ジメチルフェニル)ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイトなどのホスファイト系化合物を(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部の範囲で併用することにより安定性を更に向上させることができる。したがって、この酸化チタン安定化処理赤リン、ホスファイト系化合物の含有量は、成形品の難燃要求特性を考慮して、安定化処理赤リン中の赤リンの含有量、他のゴム状弾性体や無機充填剤の含有量などをもとに総合的に判断して決定される。

【0026】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、燃焼時の溶融滴下防止を目的にさらに、(D)フルオロオレフィン樹脂を含有することができる。ここで(D)フルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

【0027】なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J(三井・デュボンフロロケミカル株式会社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダイキン工業株式会社製)、CD076(旭アイシーアイフロロポリマーズ株式会社製)等が挙げられる。

【0028】また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(モンテフルオス株式会社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100(ダイキン工業株式会社製)等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。上記の

ようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100psiの圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。

【0029】ここで、フルオロオレフィン樹脂の含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部、好ましくは、0.1~2重量部である。ここで、0.05重量部未満であると、目的とする難燃性における耐溶融滴下性が十分でない場合があり、5重量部を越えても、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

【0030】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、さらに、(E)成分としてコアシェルタイプゴム状弾性体を難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性の一層の向上のために含有することができる。その含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、1~30重量部、好ましくは2~20重量部である。このゴム状弾性体の含有量は、目的の成形品に要求される耐衝撃性、耐熱性、剛性などを総合的に考慮して決定される。(E)成分のコアシェルタイプゴム状弾性体とは、コア(芯)とシェル(殻)から構成される2層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、弾性体自体は粉末状(粒子状態)であるコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体が好ましい。このゴム状弾性体は、ポリカーボネート樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っている。配合されたゴム状弾性体の大部分がもとの形態を保っていることにより、表層剥離を起こさない効果が得られる。

【0031】このコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを挙げることができる。市販のものとしては、例えばハイブレンB621(日本ゼオン株式会社製)、KM-330(ローム&ハース株式会社製)、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621(三菱レイヨン株式会社製)等が挙げられる。

【0032】これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の1種または2種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、炭素数2~10アルキル基を有するものが好適である。具体的には、

例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるゴム状弾性体としては、アルキルアクリレート類70重量%以上と、これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30重量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

【0033】ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。

【0034】このようにして得られるコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体は、前記ゴム状重合体を20重量%以上含有していることが好ましい。このようなコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には60~80重量%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのMAS樹脂弾性体が挙げられる。中でも、ポリシロキサンゴム成分が5~95重量%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95~5重量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01~1 μ m程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が特に好ましい。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レイヨン株式会社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。

【0035】また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、さらに、(F)官能基含有シリコーン化合物を(A)ポリカーボネート樹脂および(B)スチレン系樹脂からなる樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部含有することができる。この官能基含有シリコーン化合物は、その原因は明らかではないが、赤リンからのホスフィンガスの発生を抑制する作用により、よりすぐれた成形性、強度

などにすぐれた組成物を得ることができる。

【0036】ここで官能基を有するシリコン化合物としては、官能基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、式 R^1aR^2bSiO

$(4-a-b)/2$ [R^1 は官能基含有基、 R^2 は炭素数1~12の炭化水素基、 $0 < a < 2$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $0 < a+b \leq 2$]で表される基本構造を有する重合体、共重合体である。また、官能基としては、アルコキシ基、水素基、カルボキシル基、シアノール基、アミノ基、エポキシ基などを含有するものである。これらシリコン化合物は液状物、パウダーなどである。

【0037】また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要により無機充填剤を、成形品の剛性、さらには難燃性をさらに向上させるために含有させることができる。ここで、無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。タルクには、主成分であるケイ酸と酸化マグネシウムの他に、微量の酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化鉄を含むことがあるが、本発明の樹脂組成物を製造するには、これらを含んでいてもかまわない。また、タルクなどの無機充填剤の平均粒径は0.1~50*

* μm 、好ましくは、0.2~20 μm である。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、難燃剤としてのハロゲン非含有リン酸エステルの配合量を減少させることができる。

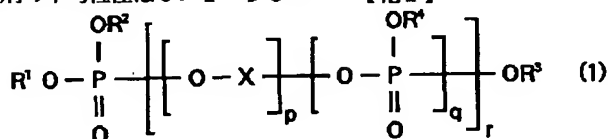
【0038】ここで、無機充填剤の含有量は、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは、2~50重量部である。ここで、1重量部未満であると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、100重量部を越えると、耐衝撃性、溶融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

【0039】本発明のポリカーボネート樹脂組成物にあっては、従来知られているように、難燃剤として、赤リンの他に有機リン系難燃剤、特にハロゲン非含有の有機リン系難燃剤を、前記(A)および(B)からなる樹脂100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは、2~15重量部併用することもできる。ハロゲン非含有有機リン系難燃剤としては、特に制限なく用いることができる。好ましくは、リン原子に直接結合するエステル性酸素原子を1つ以上有するリン酸エステル化合物が用いられる。

【0040】リン酸エステル化合物としては、たとえば、次式(1)

【0041】

【化1】



【0042】(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、Xは2個以上の有機基を表し、pは0または1であり、qは1以上の整数であり、rは0以上の整数を表す。)で示されるリン酸エステル系化合物である。式(1)において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などである。また置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基などがある。さらに、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基など、またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合して組み合わせたアリールスルホニールアリール基などを置換基としたものなどがある。

【0043】また、式(1)において、2個以上の有機基Xとしては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2個以上の基を意味する。たとえば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から※50

※誘導されるものである。好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等がある。

【0044】ハロゲン非含有リン酸エステル系化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物であってもよい。具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノールジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェー

ト、あるいはこれらの置換体などを例示できる。

【0045】ここで、市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、たとえば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、PFR〔レゾルシノール（ジフェニルホスフェート）〕、PX200〔1, 3-フェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）リン酸エステル、PX201L〔1, 4-フェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）リン酸エステル、PX202〔4, 4'-ビフェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）リン酸エステルなどを挙げることができる。

【0046】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記（A）、（C）からなる必須成分に、（B）、（E）～（F）、さらには無機充填剤、リン酸エステル化合物から選ばれた任意成分の一種以上とともに、熱可塑性樹脂に常用されている各種添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体（永久帯電防止性能付与）、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

【0047】次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分（A）、（C）を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、（B）、（E）～（F）の各種任意成分、さらには他の成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常240～300℃の範囲で適宜選択される。なお、ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂あるいはこれ以外の他の熱可塑性樹脂と溶融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

【0048】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記溶融混練方法により、ペレット状の成

形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

【0049】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品（特に射出圧縮成形を含む射出成形品）としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどのOA機器、情報・通信機器、電気・電子機器もしくは家庭電化機器のハウジングまたはそれらの各種部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。特に、本発明は、成形品として、L値が70以上である成形品、すなわち、淡色、明色外観である成形品の製造に好適なものである。なお、L値とは、JIS K7105「プラスチックの光学的特性試験方法」による、L、a、bの測定により得られるものである。

【0050】

20 【実施例】本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

実施例1～4および比較例1～2

表1に示す割合で各成分を配合〔（A）、（B）成分は重量％、他の成分は、（A）および（B）からなる樹脂100重量部に対する重量部で示す。〕し、押出機（機種名：VS40、田辺プラスチック機械株式会社製）に供給し、260℃で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.2重量部およびアデカスタブC（旭電化工業株式会社製）0.1重量部をそれぞれ配合した。

30 【0051】なお、本発明の実施例、比較例では、マンセルナンバー2.0Y7.5/0.5（ライトグレー）用の着色剤を用い、調色した場合についての実験である。即ち、上記マンセルナンバーであるライトグレーになるように後添加の酸化チタン添加量を調整して調色した。得られたペレットを、80℃で12時間乾燥した後、成形温度260℃で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を表1に示した。

40 【0052】なお、用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

（A）ポリカーボネート樹脂

PC：タフロン（A1900：出光石油化学株式会社製）：ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、MI＝20g/10分（300℃、1.2Kg荷重）、粘度平均分子量：19000

50 （B）スチレン系樹脂

HIPS:耐衝撃ポリスチレン樹脂 (IDEMITSU PS IT44:出光石油化学株式会社製):ポリブタジエンにスチレンがグラフト重合したもの、ゴム含有量=10重量%、MI:8g/10分(200℃、5Kg荷重)

ABS:アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (DP-611:テクノポリマー株式会社製)、MI:2g/10分(200℃、5Kg荷重)

(C) 赤リン

P-1:フェノール系樹脂と酸化チタン複合安定化処理赤リン (ノーバレッド280C:燐化学工業株式会社製)、酸化チタン量:約50重量%、平均粒子径:8 μ m

P-2:フェノール系樹脂安定化処理赤リン (ノーバレッドエクセル140:燐化学工業株式会社製)、平均粒子径:28 μ m

(D) フルオロオレフィン樹脂

PTFE (F201L:ダイキン化学工業株式会社製)、分子量400万~500万

(E) ゴム状弾性体 (コアシェルタイプグラフトゴム状*20 【表1】)

*弾性体)

複合ゴム系グラフト共重合体 (メタブレンS2001:三菱レーヨン株式会社製)、ポリジメチルシロキサン含有量:50重量%以上

(F) メトキシシリコーン (KC-89:信越化学工業株式会社製)

酸化チタン (CR63:石原産業株式会社製)

〔性能評価方法〕

(1) 溶融流動性

流れ値 (Q値): JIS K7210: $\times 10^{-2}$ ml/s (280℃、160kg荷重)

(2) 成形品外観評価

成形試験片を目視観察

(3) IZOD (アイゾット衝撃強度)

ASTM D256に準拠、23℃ (肉厚1/8インチ)、単位: kJ/m²

(4) 難燃性

UL94燃焼試験に準拠 (試験片厚み: 1.5mm)

【0053】

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	実施例4
組成	(A) PC	100	100	80	80	85	70
	(B) HIPS	—	—	20	20	15	—
		—	—	—	—	—	30
	(C) P-1: 酸化チタン処理	1.6	—	2.0	—	1.5	1.8
		—	0.8	—	1	—	—
	(D) PTFE	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
	(E) ゴム状弾性体	—	—	5	5	5	—
	(F) メトキシシリコーン	—	—	—	—	0.3	0.6
評価	酸化チタン (調色必要量)	2	15	1.5	12	1.2	1.8
	(1) 溶融流動性 (Q値)	14	32	25	33	20	35
	(2) 成形品外観	問題なし	シルバー	問題なし	シルバー	問題なし	問題なし
	(3) IZOD 衝撃強度 (kJ/m ²)	65	12	45	16	60	68
	(4) UL-94 (1.5mm厚み)	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0

【0054】表1の結果から明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、実施例1と比較例1から、調色のための後添加酸化チタン量が大幅に少なくすむことが明かである。その結果、同一調色において、組成物全体中の酸化チタンを削減でき、ポリカーボネート樹脂の分解防止 (比較例1はQ値が増加)、衝撃強度の低下がないばかりか、難燃性のレベルも高い。また、L値が70以上の淡色、明色系※50

※の成形品であっても、赤リンによる赤着色の影響が少なく成形品外観、難燃性、強度にすぐれた成形品が成形できることが明白である。このことは、スチレン系樹脂との複合組成物においても同様である。

【0055】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ノンハロゲンで、かつ優れた難燃性、成形性、衝撃強度を有するとともに、耐熱性向上による成形時の

樹脂の分解、成形品外観にすぐれる。また、淡色、明色の調色において、酸化チタンの使用量を大幅に削減できる。しかも、酸化チタンを赤リンの処理に使うことにより、同じ酸化チタンでありながら、全く量的に異なった効果が得られることは、予想をはるかに越えた全く予期

できない効果であった。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、したがって、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器、家庭電化機器、自動車部品などの大型化、薄肉化にも十分対応できるものであり、その応用分野の拡大が期待される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷)	識別記号	F I	テマコード(参考)
// B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	
47/00		47/00	
(C 0 8 L 69/00			
25:02			
51:04			
27:12			
83:04)			
B 2 9 K 69:00			
Fターム(参考) 4F206	AA03 AA13 AA28 AA33 AA45		
	AB05 AB16 AH33 AH51 AR15		
	JA07 JF02		
4F207	AA03 AA13 AA28 AA33 AA45		
	AB05 AB16 AH33 AH51 AR15		
	KA01 KA17 KF02		

L4 ANSWER 86 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 132:252079 CA
 TI Halogen-free cartridge holders for optical disks
 IN Ono, Satoshi
 PA Teijin Chemicals Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM **C08L069-00**
 ICS C08K005-10; C08K005-521; G11B017-04; **C08L069-00**;
 C08L051-04; C08L027-18; C08L083-10

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000086879	A2	20000328	JP 1998-256810	19980910
AB	The holders having good resistance to impact and flame, are molded from a compn. contg. (A) arom. polycarbonates 86-91.95, (B) phosphate esters 6-8, (C) impact modifiers 2-4, (D) ester-based internal parting agents 0.05-1 and (D) fibrillable PTFE 0-1%, where the impact modifiers are obtained from a vinyl-grafted unsepd. composite of silicone rubber and polyalkyl (meth)acrylate rubber or acrylic type graft copolymer contg. >50% rubber component. Thus, molding a blend of (A) Panlite L 1225 (arom. polycarbonate) 88.6, (B) S 4 (phosphate) 7, (C) Metablen S 2001 4, (D) Hoechst Wax E 0.2 and Polyflon FA 500 (PTFE) 0.2 parts gave a holder with flammability rating V-0, and good impact and service properties.				
ST	polycarbonate blend fireproofing agent phosphate ester; optical disk holder molding polycarbonate blend; graft rubber impact modifier optical disk holder				
IT	Styrene-butadiene rubber, uses RL: MOA (Modifier or additive use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (Me methacrylate-grafted, impact modifier; halogen-free cartridge holders for optical disks)				
IT	Acrylic rubber Acrylic rubber RL: MOA (Modifier or additive use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (butadiene-Me methacrylate-styrene, graft, impact modifier; halogen-free cartridge holders for optical disks)				
IT	Fluoropolymers, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (fibrillable additives; halogen-free cartridge holders for optical disks)				
IT	Parting materials (halogen-free cartridge holders for optical disks)				
IT	Polycarbonates , uses Polymer blends RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (halogen-free cartridge holders for optical disks)				
IT	Fireproofing agents (phosphate ester-based; halogen-free cartridge holders for optical disks)				

IT 9002-84-0, Polyflon FA 500
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fibrillable additives; halogen-free cartridge holders for optical disks)

IT 115-86-6, S 4 (Phosphate) 139189-30-3, FP 500
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fireproofing agent; halogen-free cartridge holders for optical disks)

IT 24936-68-3, Panlite K 1300, uses
RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP
(Properties); USES (Uses)
(halogen-free cartridge holders for optical disks)

IT 149718-92-3, **Metablen S 2001**
RL: MOA (Modifier or additive use); POF (Polymer in formulation); PRP
(Properties); USES (Uses)
(impact modifier; halogen-free cartridge holders for optical disks)

IT 9002-88-4, LDPE
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(parting agent, HW 405MP; halogen-free cartridge holders for optical disks)

IT 506-48-9D, Montanic acid, esters
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(parting agent; halogen-free cartridge holders for optical disks)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86879

(P2000-86879A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	5 D 0 4 6
5/521		5/521	
G 1 1 B 17/04	4 1 3	G 1 1 B 17/04	4 1 3 Z
// (C 0 8 L 69/00			

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-256810

(22)出願日 平成10年9月10日(1998.9.10)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 小野 哲志

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4J002 AED33 BD154 BN142 BN152

BN162 CG001 CP172 EH037

EH047 EH057 EL037 EF046

FA044 FD136 FD163 FD167

GG01 GS02

5D046 CB02 CB11 HA08 HA10

(54)【発明の名称】 光学ディスク用カートリッジホルダー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐衝撃性に優れ難燃性及び外観が良好で且つセルフタップ部の強度にも優れる光学ディスク用カートリッジホルダーを提供する

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート樹脂86～9

1.95重量%、リン酸エステル化合物6～8重量%、ポリシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体及び/またはゴム質重合体が50重量%以上のアクリル系グラフト共重合体2～4重量%、エステル系内部離型剤0.05～1重量%及びフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0～1重量%からなる実質的にハロゲン原子を含まない樹脂組成物より形成された部品を有する光学ディスク用カートリッジホルダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下のa成分～e成分の合計が100重量%である樹脂組成物であって、実質的にハロゲン原子を含まない粘度平均分子量18,000～25,000の芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分)86～91.95重量%、リン酸エステル化合物(b成分)6～8重量%、ポリシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体及び/またはゴム質重合体が50重量%以上のアクリル系グラフト共重合体(c成分)2～4重量%、エステル系内部離型剤(d成分)0.05～1重量%及びフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(e成分)0～1重量%からなる実質的にハロゲン原子を含まない樹脂組成物(A成分)より形成された部品を有する光学ディスク用カートリッジホルダー。

【請求項2】 A成分から形成された部品がセルフタップ部を有するものである請求項1に記載の光学ディスク用カートリッジホルダー。

【請求項3】 a成分の粘度平均分子量が19,000～23,000である請求項1または2のいずれか1項に記載の光学ディスク用カートリッジホルダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学ディスク用カートリッジホルダー(以下単にホルダーと略称することがある)に関する。さらに詳しくは、セルフタップ部の強度、耐衝撃性に優れ、また外観及び難燃性にも優れるCD-RW、PD、MO、DVD-RAM等の光学ディスク用カートリッジホルダーに関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的特性、寸法精度、電気特性等に優れ、エンジニアリングプラスチックとして電気、電子機器分野、自動車分野、OA分野等さまざまな分野において幅広く使用されている。そして、これらの用途のなかでもOA分野、特にパソコン本体及びその周辺機器に関係する用途では最近の伸びは目覚しく、製品の種類としても多様なものが開発され次々に上市されている。

【0003】また、コンピューター等において使用する情報記録媒体として書き替え可能なものとしてはFD(フロッピーディスク)のような磁気ディスクとともに、CD-RW(書き替え可能型コンパクトディスク)、PD(相変化方式書き替え型光ディスク)、MO(光磁気ディスク)、DVD-RAM(書き替え可能型デジタルバーサタイルディスク)等の光学ディスクが代表的に挙げられるが、記憶容量が大きい等の観点から今後、光学ディスクが主流になると予測されている。これら書き替え可能な光学ディスクは、記録面保護の観点か

ら、CD、CD-ROM、DVD-ROM等の読み取り専用光学ディスクとは異なって、ディスクをカートリッジに収納して使用する方式が主流である。そのため駆動装置の面でも読み取り専用ディスクで使用されていたトレイ方式によるディスクローディングシステムとは異なった方式が必要になる。

【0004】書き替え可能な光学ディスクのディスクローディングシステムとしてはカートリッジごと駆動装置本体にディスクを差し込むスロットインシステムが提唱されているが、その場合、カートリッジを位置ずれのないよう差し込むガイドの役目を果たすカートリッジホルダーが駆動装置本体に付属されなければならない。

【0005】このカートリッジホルダーは従来のトレイ状のものとは異なり、光学ディスクのカートリッジを、かかるカートリッジの上下左右の4方向からガイドするものであり、ディスクの位置決めをするのにより確実な方式である。

【0006】しかしながら、これにより、駆動装置全体を通常のトレイ方式の場合と同様の大きさ(厚み)とするためには、単純にかかるカートリッジホルダーの上下方向の厚みを、従来のトレイに対して1/2の厚みとしなければならない。更にパソコン本体の小型化、すなわち駆動装置本体の小型化の要求は近年ますます強くなっており、これらの観点からカートリッジホルダーは場合によっては1.0mm以下の厚みで設計されているため、1.0mm以下という極めて薄い厚みでの強度維持が必要となる。また電子機器においてはその安全性の観点から一般に難燃性が必要とされるため1.0mm以下の厚さでも達成可能な高い難燃性が必要となる。更にかかるホルダーは外部に露出する部材であるため良好な外観も求められている。

【0007】更に加えて、かかるホルダーにおいては、通常2分割に形成されたホルダーの上下をネジ止めにより固定して作成するため、2分割された一方また両方にセルフタップ部が設けられており、このためセルフタップ部の強度に優れていることも要求される。従ってこれらの高レベルな要求をすべて満足するためには、かかる要求を満足する材料によりホルダーが形成される必要がある。尚ここでセルフタップ部の強度とは、セルフタップネジを締め付ける際に締め付けに対するかかる部分の耐性、その繰返し時の耐性及び締め付けられたネジが固定でき得る強度等のセルフタップ部における破壊に対する耐性をいう。

【0008】かかる成形品に対して、従来から知られているハロゲン系難燃剤を配合した芳香族ポリカーボネート樹脂を用いると、ハロゲン系難燃剤配合による強度低下があり、1.0mm以下の厚みでの強度維持が困難であり、且つセルフタップ部の強度も低くなる。また、一般にハロゲン系難燃剤を配合した芳香族ポリカーボネート樹脂は、流動性にも劣るために1.0mm以下の厚み

での成形加工が困難となり、得られるホルダーの外観に変色やシルバーストリークが生じる等の問題が生じ、一方かかる問題を避けるため芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量を低下させた場合には、セルフタップ部の強度が全く実用性のないものになってしまう。すなわちハロゲン系難燃剤を配合した芳香族ポリカーボネート樹脂から形成されたホルダーは要求される特性を満足するものではなかった。

【0009】特公昭58-13587号公報には、ポリカーボネート樹脂に芳香族スルホン酸金属塩を配合した樹脂組成物が記載されているが、かかる樹脂組成物からホルダーを形成した場合も、ハロゲン系難燃剤を配合した場合と同様、得られたホルダーは要求される特性のすべてを満足するものとはならない。

【0010】また特開平7-316409号公報には、ポリカーボネート樹脂、リン酸エステル化合物、複合ゴム系グラフト共重合体、及びポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物が開示されているが、かかる樹脂組成物から形成されたホルダーにおいても、ホルダーの特性として特に必要なタップ強度を満足するものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐衝撃性に優れ難燃性及び外観が良好で且つセルフタップ部の強度にも優れるCD-RW、PD、MO、DVD-RAM等の光学ディスク用カートリッジホルダーを提供することにある。本発明者は、この目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、特定の芳香族ポリカーボネート樹脂、特定量のリン酸エステル化合物、特定量の特定ゴム成分からなる樹脂組成物に、及び特定の内部難燃剤を配合した樹脂組成物から形成された光学ディスク用カートリッジホルダーが、上記に示す高レベルの条件を満足するものであることを見出し、本発明に到達した。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、以下のa成分～e成分の合計が100重量%である樹脂組成物であって、実質的にハロゲン原子を含まない粘度平均分子量18,000～25,000の芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分)86～91.95重量%、リン酸エステル化合物(b成分)6～8重量%、ポリシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体及び/またはゴム質重合体が50重量%以上のアクリル系グラフト共重合体(c成分)2～4重量%、エステル系内部難燃剤(d成分)0.05～1重量%及びフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(e成分)0～1重量%からなる実質的にハロゲン原子を含まない樹脂組成物(A成分)より形成された部品を

有する光学ディスク用カートリッジホルダーが提供される。

【0013】本発明のa成分として使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常二価フェノールとカーボネート前駆体との溶液法あるいは溶融法で反応せしめて製造される。二価フェノールの代表的な例を挙げると、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。好ましい二価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記二価フェノールを単独または2種以上を使用することができる。かくして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等を使用してもよい。

【0014】芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する溶媒法(界面重合法)の場合、通常酸結合剤及び溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。分子量調節剤としては例えばフェノール、またはp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール、及び4-(2-フェニルイソプロピル)フェノールのようなアルアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましいが、末端停止剤及び必要に応じて分岐剤を、それぞれ反応の初期からまたは反応の途中から添加する。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。尚、結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

【0015】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガス雰囲気下に所定割合の二価フェノール成分及び必要に応じて分岐剤等を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させ

る方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために、アルカリ金属化合物や含窒素塩基性化合物等の現在公知のエステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。また末端停止剤としてジフェニルカーボネートやメチル(2-フェニルオキシカルボニルオキシ)ベンゼンカルボキシレート等を、反応の初期段階でまたは反応の途中段階で添加すること、及び反応終了直前に従来公知の各種触媒失活剤を添加することも好ましく行われる。

【0016】本発明のa成分の芳香族ポリカーボネート樹脂は、上記芳香族ポリカーボネート樹脂であって、かつ実質的にハロゲン原子を含まないものである。実質的にハロゲン原子を含まないとは、上記の製造方法以外に更にハロゲン系難燃剤の如く、ハロゲン原子を含有する化合物を配合しないことをいい、上記芳香族ポリカーボネートの製造方法において残留する数100ppmオーダーの微量の塩素系溶媒他までも対象とするものではない。更にかかるa成分の芳香族ポリカーボネート樹脂は、18,000～25,000の粘度平均分子量を有するものであり、更に好ましくは19,000～23,000の粘度平均分子量である。尚かかる粘度平均分子量は、粘度平均分子量の異なる2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂の混合により達成されるものであってもよい。粘度平均分子量が18,000未満となると強度、特にセルフタップ部の強度が十分ではなく、25,000を越えると成形性が著しく低下し、極めて過酷な条件でホルダーを作成することになるため、ホルダー成形品が変色またはシルバーストリック等が発生し、また熱劣化により強度の低下を生ずることにもなる。

【0017】尚、本発明で言う粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

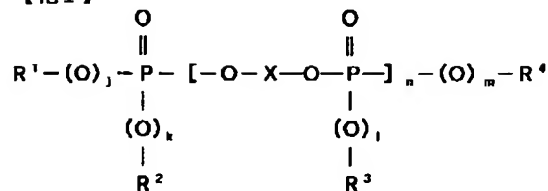
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し、 $[\eta]$ は極限粘度であり、Cはポリマー濃度で0.7である。)

【0018】本発明のb成分として使用されるリン酸エステル化合物としては、下記式で示されるリン酸エステル系化合物が挙げられる。

【0019】

【化1】



【0020】(但し上記式中のXは、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドから誘導されるものが挙げられ、j、k、l、mはそれぞれ独立して0または1であり、nは0～5の整数であり、またはn数の異なるリン酸エステルのブレンドの場合は0～5の平均値であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-クミルフェノールから誘導されるものである。)

【0021】更に好ましくは、上記式中のXは、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールAから誘導されるものが挙げられ、j、k、l、mはそれぞれ1であり、nは0～3の整数であり、またはn数の異なるリン酸エステルのブレンドの場合は0～3の平均値であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してフェノール、クレゾール、キシレノールから誘導されるものである。

【0022】また特に好ましくは、Xはレゾルシノールから誘導されるものであり、j、k、l、mはそれぞれ1であり、nは0または1であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してフェノールまたはキシレノールから誘導されるものである。

【0023】かかるリン酸エステル系難燃剤の中でも、モノホスフェート化合物としてはトリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステルとしてはレゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)が、難燃性が良好でありかつ成形時の流動性が良好である等の理由により好ましく使用できる。

【0024】本発明はc成分としてポリシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、及び/またはゴム質重合体が50重量%以上のアクリル系グラフト共重合体を使用する。

【0025】かかるゴム系グラフト共重合体の内、ポリシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量

体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体は、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等と、架橋剤及び/またはグラフト交叉剤を用いて乳化重合によりポリオルガノシロキサングムのラテックスを調整し、次にアルキル(メタ)アクリレート単量体、架橋剤及びグラフト交叉剤とをポリオルガノシロキサングムのラテックスに含浸させてから重合することによって得られる。

【0026】ここで用いるアルキル(メタ)アクリレート単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート及びヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられるが、特に*n*-ブチルアクリレートが好ましい。

【0027】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルを挙げることができ、これらは単独でまたは二種以上組み合わせ用いられる。尚、かかる複合ゴムグラフト重合体は、グラフト重合させるビニル系単量体がグラフトされずに遊離したビニル系単量体の重合体または共重合体との混合物であってもよく、また更にかかるビニル系単量体の重合体または共重合体を複合ゴムグラフト重合体に混合したものであってもよい。

【0028】この複合ゴム系グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の架橋網目が相互に絡んだ構造を有しているためそれぞれのゴム成分はアセトンやトルエン等の通常の有機溶媒では分離・抽出できないものであり、またかかる構造を有しているためこれを配合することにより衝撃強度の優れた成形品を得ることができる。この複合ゴム系グラフト共重合体に代えてポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分をそれぞれ単独でまたは単に混合して用いたのでは衝撃強度の高い成形品を得ることは困難である。ポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の割合は、両ゴム成分の合計量を100重量%とすると、ポリオルガノシロキサングム成分10~90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分90~10重量%の範囲を取ることができる。また、複合ゴムの平均粒径は、通常0.08~0.6 μ m程度である。この複合ゴム系グラフト共重合体は市販品として三菱レイヨン(株)製メタブレンS-

2001、SRK-200等があり、容易に入手できる。

【0029】また、本発明のc成分におけるゴム質重合体が50重量%以上のアクリル系グラフト共重合体とは、いわゆるMBS樹脂及びアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体であってかかるグラフト共重合体100重量%中、ゴム質重合体を50重量%以上含有するものをいう。

【0030】ここで、MBS樹脂とは、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体等のブタジエン系ゴム質重合体にメタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、及びシアン化ビニル化合物の一種以上を塊状重合、懸濁重合、塊状懸濁重合、溶液重合あるいは乳化重合等の方法、特に好ましくは乳化重合の方法でグラフト重合してなるものである。したがって文字どおりメタクリル酸エステル成分、及び芳香族ビニル化合物を必須成分とするものではない。ここに、ブタジエン成分の量はMBS樹脂100重量%中、50~85重量%、好ましくは55~75重量%である。ブタジエン成分の量が50重量%未満では得られる組成物の耐衝撃性が低く、85重量%を超えると得られる組成物のタック強度が低下し好ましくない。ここでメタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の炭素数1~4のアルキルエステルを挙げることができ、特にメチルメタクリレートが好ましい。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等を挙げることができ、特にスチレンが好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを挙げることができる。

【0031】上記の中でも、グラフト重合する成分としては、メタクリル酸エステルを必須成分とするものであり、メタクリル酸エステルと芳香族ビニル化合物の組み合わせが好ましく、最も好ましくはメタクリル酸エステルのみを有する場合であり、かかる中でもメタクリル酸メチルのみを含有する場合が好ましい。かかるグラフト共重合体は市販品としては呉羽化学工業(株)製パラロイドEXL2602等があり、容易に入手できる。

【0032】アクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体とは、アルキル基における炭素数が2~12個であるアクリル酸のアルキルエステル70~95重量%とブタジエンで代表される共役ジエン型二重結合を持つ多官能性重合性単量体30~50重量%とを必須成分とし、0.01~3重量%の架橋剤を添加して乳化重合法により共重合させて得られる架橋ゴム共重合体からなるコア50~75重量%に、50~80重量%のスチレンと50~20重量%のメチルメタクリレートとのモノマー混合物を0.01~2重量%の架橋剤の存在下にグラフト重合させてなるか、または10~50重量%のアクリロニトリル、10~80重量%のスチレン及び10~

50重量%のメチルメタクリレートとのモノマー混合物を0.01~2重量%の架橋剤の存在下にグラフト重合させてなる中間層45~10重量%を形成し、次いでメチルメタクリレートを0.01~2重量%の架橋剤の存在下にグラフト重合させてなるシェル5~25重量%を形成してなるものである。かかるアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体として、呉羽化学工業(株)から商品名「HIA-15」、「HIA-28」、「HIA-30」として市販されている樹脂が好適に用いられる。

【0033】本発明のd成分として使用されるエステル系内部離型剤としては、脂肪酸と脂肪族アルコールとのエステル、脂肪酸と芳香族アルコールとのエステル、脂肪酸と多価アルコールとの部分エステルあるいは全エステル、脂肪酸とポリグリコールとの部分エステルあるいは全エステル、エポキシエステル、エステル系天然ワックス類等が挙げられる。通常成形時に成形品の金型への固着を防止する離型剤としては、上述のエステル系以外に、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィンワックス等の炭化水素系、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド系内部離型剤等が挙げられるが、炭化水素系内部離型剤はポリカーボネート樹脂との相溶性が低いために、ポリカーボネート樹脂は炭化水素系内部離型剤配合によりタック強度が著しく低下してしまう。また、脂肪酸アミド系内部離型剤はアミド基の塩基性が高いためにポリカーボネート樹脂に配合した場合、ポリカーボネート樹脂を分解してしまうため実用的ではない。エステル系内部離型剤としては、例えば理研ビタミン(株)よりグリセリン脂肪酸エステル「リケマールS-100A」(商品名)として、あるいは、ヘキスト(株)よりモンタン酸エステル「ヘキストワックスE」(商品名)として市販されている。

【0034】本発明においては、上記のa成分、b成分、c成分及びd成分に加えて、更にe成分としてフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを配合した材料よりカートリッジホルダーを得ることも、カートリッジホルダーに要求される種々の特性を低下させることなく、更に高度な難燃性を付与できる点で好ましく行うことができる。ここでe成分として使用するフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、重合体中に容易に分散し、且つ重合体同士を結合して繊維状材料を作る傾向を示すものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格でタイプ3に分類される。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば三井・デュボンフロロケミカル(株)よりテフロン6Jまたはテフロン30Jとして、あるいはダイキン化学工業(株)よりポリフロンF-201LまたはポリフロンFA500として市販されている。またかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、固体状

態のもの、及び分散媒中に分散混合させたディスパーション形態のいずれかの態様のものも使用可能であるが、分散剤成分がポリカーボネート樹脂に悪影響を与える場合があるため、特に固体状態のものが好ましく使用できる。

【0035】上記において説明した、本発明におけるa成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合としては、a成分~d成分及び任意にe成分からなる樹脂組成物であるA成分100重量%中、86~91.95重量%が好ましい。a成分の配合割合が、86重量%未満では強度維持が困難であり、91.95重量%を越えると成形性(流動性)に劣るため実用的ではない。b成分であるリン酸エステル化合物の配合割合としては、A成分100重量%中6~8重量%と、極めて限定された量である。リン酸エステル化合物の配合割合が、6重量%未満では流動性が不十分であるため熱負荷等の高い成形条件が必要となり、得られるカートリッジホルダーの強度を逆に低下させる。8重量%を越えると耐熱性や、耐衝撃性等の強度が低下してしまう。

【0036】本発明のc成分の配合量は、A成分100重量%中2~4重量%と極めて限定された量である。c成分の配合量が2重量%未満では、強度維持が困難であり、4重量%を越えるとセルフタック部の強度が不足する。またd成分であるエステル系内部離型剤の配合割合は、A成分100重量%中0.05~1重量%である。d成分が0.05重量%未満ではセルフタック部の強度が不十分となり、1重量%を越えると得られた成形品の耐衝撃性等の強度維持、及びセルフタック部の強度が不足するため適当ではない。

【0037】更にe成分の配合割合としてはA成分100重量%中、0~1重量%であるが、好ましくは0.05~1重量%、特に好ましくは0.1~0.3重量%である。0.05~1重量%が機械的特性を損なうことなく難燃性を大幅に向上させることが可能であるので好ましく使用できる範囲である。

【0038】本発明のカートリッジホルダーは、実質的にa成分、b成分、c成分、d成分及び任意にe成分からなる樹脂組成物(A成分)より形成されるものであるが、本発明のA成分からなる樹脂組成物と実質的に同等の特性を維持できる範囲であれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリアリレート等の他の熱可塑性樹脂が混合されたものも使用可能である。更に本発明の目的を損なわない範囲であれば、核剤(例えば、ステアリン酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等)、安定剤(例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル等)、酸化防止剤(例えば、ヒンダードフェノール系化合物等)、光安定剤、着色剤、発泡剤、帯電防止剤等の一般に微量配合される各種の添加剤を配合す

ることも可能である。

【0039】本発明のA成分を製造するには、任意の方法が採用される。例えば実質的にハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂、リン酸エステル化合物、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン、衝撃改質剤、エステル系離型剤及び適宜その他の添加剤を例えばV型ブレンダー等の混合手段を用いて充分に混合した後、ペント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機で熔融混練、及びベレタイザー等の機器によりベレット化される。

【0040】本発明のカートリッジホルダーは通常、上記ベレットを射出成形して薄肉成形品を製造する方法等の一般に工業的に用いられる方法を適宜用いて製造することが可能である。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ランナーレスを可能とするホットランナーによって製造することも可能である。また射出成形においても、通常の成形方法だけでなくガスアシスト射出成形、射出圧縮成形、超高速射出成形等を使用することができる。

【0041】尚、本発明のカートリッジホルダーとは、基本的な構造として、光ディスクカートリッジの上下左右の四方をガイドする構造を有するものであり、通常上下部分を形成する厚みが1.2mm以下、好ましくは1.0mm以下から構成されるものである。カートリッジホルダーの部品構成としては、一体成形されたもの、2分割された成形部品を組み合わせて一体化したもの、3分割以上に成形された部品を組み合わせて一体化したものの等の各種の構成が可能なるものである。

【0042】本発明のA成分である樹脂組成物は、当然一体成形された構造のものについても良好なカートリッジホルダーを提供し得るが、より高い効果を発揮するのは、2分割以上に成形された部品を組み合わせて一体化した場合であり、特に部品中にセルフタップ部を有する場合である。尚、一体成形された場合は反りの点で成形品の精度がやや劣り、またセルフタップネジ以外の方法で2分割以上の部品を組み合わせる場合も、精度の点でやや劣るため、基本的には2分割以上に成形された部品をセルフタップネジにより組み合わせて一体化する方法が採られる。

【0043】2分割以上の成形品を一体化するためのセルフタップ部は、構成する部品の全部に有する場合、または一部に有する場合のいずれもが本発明の対象となるが、一般には一部の部品に有するものである場合が多い。

【0044】また2分割以上の部品により構成される場合には、その一部を本発明におけるA成分以外の他の材料で置き換えたものも本発明でいうカートリッジホルダーの対象となる。セルフタップ部を有しない部品や、外部に露出されない部分は、本発明が目的とするところの要求を満足する必要がないからである。一方でセルフタ

ップ部を有する場合は、本発明のA成分から形成される必要がある。

【0045】尚、本発明におけるA成分以外の他の材料としては、目的に応じて各種の樹脂を使用できるが、代表的なものとしては、ポリカーボネート樹脂、ABS、AS、ASA、HIPS等のスチレン系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、及びこれら樹脂をベースとして各種のポリマーブレンドや添加剤付与により改質されたもの、例えば難燃タイプ、高衝撃タイプ、高流動タイプ、摺動タイプ等を使用することができる。また本発明のカートリッジホルダーはかかる成形体の上に更にコーティング、塗装、メッキ等の2次加工を施し、美観の向上、帯電防止性の付与、撥水性の付与といった機能性を付与することも可能である。

【0046】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて更に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。尚、評価としては以下の項目について実施した。

【0047】(1) 材料特性

(1-①) 難燃性

UL規格に従って作成した厚さ0.8mmの試験片を用いて試験を行った。試験の結果に基づいてUL-94V-0、V-1及びV-2のいずれかの等級に評価した。

(1-②) 耐衝撃性(アイゾット衝撃強さ)

ASTM規格D-256に従って作成した厚さ1/8の試験片に対し、アイゾットノッチ付衝撃試験を行った。

(1-③) 成形性(流動性)

JIS規格 K6719に従って、測定温度280℃、荷重2,160gにてMFR値を測定した。

【0048】(2) カートリッジホルダー成形品の特性

(2-①) セルフタップ特性

図1～図3に示すカートリッジホルダー成形品(天板または底板部分はほぼ均一な肉厚であり、その平均肉厚は0.9mmである)のうち、カートリッジホルダー上カバー部品におけるセルフタップ部(ボス外径4.0mm、下穴径1.6mm)において、以下の項目について測定を行った。

【0049】(2-①-a) 破壊トルク値: 手動トルクドライバー(株)ハイオス製デジタルトルクテスターHD-50)にてタップタイトネジ(日東精工(株)製Pタイト: 呼び径2.0mm、呼び長さ4.0mm)を締め付けて締め付け時の破壊トルクを測定した。破壊トルク値が高いほどセルフタップネジ締め付け時におけるボスの破壊が少なく良好である。この場合4.0kgf・cm以上であることが実用的に好ましい。

【0050】(2-①-b) 引き抜き荷重: 手動トルクドライバー(株)ハイオス製デジタルトルクテスターHD-50)にてタップタイトネジ(日東精工(株)製Pタイト: 呼び径2.0mm、呼び長さ4.0mm)を、厚み0.8mmの鋼板を、1.8mm径の孔を通し

て締め付け時の破壊トルクの80%で締め付けた後、銅板部分を引っ張る治具を備えたつけた引張試験機

(株)オリエンテック製テンシロンUCT-1T)を用いて、タップタイトネジを試験片から引き抜くときの最大荷重を測定した。

【0051】(2-①-c)繰返し試験:オートストップ機能のトルク値を約4.0kgf・cmに設定した電動ドライバー(株)ハイオス製クラッチ式トルク自動制御電動ドライバーCL-4000)を用いて、タップタイトネジ(日東精工(株)製Pタイト;呼び径2.0mm、呼び長さ4.0mm)を繰返して締め付け及び緩めを行い、20回連続して行った場合にボス部分の破壊が生じないか否かを確認した。破壊が生じたものを×、20回行っても破壊が生じないものを○とした。かかる特性が不十分であると、組み付けミスや修理の場合に繰返し実施されるネジの締め付けに対する耐性が不十分であり好ましくない。

【0052】(2-②)面衝撃特性(破壊エネルギー)図1〜図3に示されたカートリッジホルダー上カバー部品の成形品(平均肉厚:0.9mm)の平坦部を40mm×50mmの大きさに切り出し、高速面衝撃試験機(株)島津製作所製高速面衝撃試験機ハイドロショットHTM-1)にて、ポンチ径1/2インチ、下穴径1インチ、平均速度7.0m/sのスピードで高速面衝撃試験を行い、破壊までに要するエネルギー(破壊エネルギー)を測定した。破壊エネルギーが10.0J以上であることが実用上の面強度を考えた場合は好ましい。

【0053】(2-③)成形品外観

図1〜図3に示されたカートリッジホルダー上カバー部品の成形品を得た場合の外観について目視にて観察した。特に変色、くもり、シルバーストリック等がない場合は○、これらが発生している場合は×とした。

【0054】[実施例1〜4及び、比較例1〜9]表1記載のハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂、リン酸エステル化合物、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン、衝撃改質剤、エステル系離型剤を表1記載の量(重量%で表示)タンブラーにて配合し、径30mmの二軸ルーダー[(株)神戸製鋼所KTX-30]にて、シリンダー温度260℃で押出してペレットを得た。得られたペレットを105℃で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥し、射出成形機[ファ

ナック(株)T-150D]によりシリンダー温度290℃、金型温度70℃で試験片及びカートリッジホルダー成形品を成形した。

【0055】また、表1に記載の使用した原材料等は以下の通りである。

(a成分)PC-1:芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,500の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト L-1225)

10 (a成分以外)PC-2:芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量30,000の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト K-1300)

(a成分以外)PC-3:芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量15,500の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト AD-5503)

(b成分)FP-1:リン酸エステル化合物(トリフェニルホスフェート(大八化学(株)製 S-4))

20 (b成分)FP-2:縮合リン酸エステル化合物(レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)(大八化学(株)製 FP-500))

(b成分以外)FR:ハロゲン系難燃剤(臭素化ビスフェノールAカーボネートオリゴマー(帝人化成(株)製 ファイヤガードFG-7000))

(c成分)IM-1:複合ゴム系グラフト共重合体(三菱レイヨン(株)製 メタブレン S-2001)

(c成分)IM-2:アクリル系グラフト共重合体(呉羽化学(株)製 バラロイドEXL2602)

30 (d成分)RW-1:モンタン酸エステル系離型剤(ヘキスト社製 ヘキストワックス E)

(d成分以外)RW-2:オレフィン系離型剤(低分子量ポリエチレン(三井石油化学工業(株)製 HW405MP))

(e成分)PTFE:フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン;フィブリル化ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)製 ポリフロンFA-500)

【0056】

40 【表1】

(材料組成)

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 4	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
a成分	PC-1	88.6			89.6	88.6	94.6	86.6	89.6	89.6	91.6	89.79	87.8	89.6
a成分以外	PC-2		88.6											
	PC-3			88.6										
b成分	FP-1	7	7	7	7		2	10		7	7	7	7	7
	FP-2					8								
b成分以外	FR								7					
c成分	IM-1	4	4	4	3	3	3	3	3		1	3	3	3
	IM-2									3				
d成分	RW-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	2	
d成分以外	RW-2													0.2
e成分	PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0057】

* * 【表2】

(材料及びカートリッジホルダー成形品の特性)

	特性(単位)	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 4	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
材料特性	脆性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	NotV	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
	耐衝撃性 (kgf-cm/cm)	83	88	20	82	83	90	15	75	82	13	82	40	82
	MFR (g/10分)	19.5	8.5	64.5	19.9	18.8	6.2	29.0	5.5	19.8	20.5	19.5	20.0	19.7
カートリッジ ホルダー成 形品の特性	破壊トルク値 (kgf-cm)	5.5	5.4	3.0	5.6	5.4	5.8	4.5	3.8	5.6	5.5	4.8	4.3	4.2
	引き抜き荷重 (kgf)	38	36	10	38	38	39	25	15	39	31	30	25	27
	線近しテスト	O	O	x	O	O	O	x	x	O	x	x	x	x
	破壊エネルギー (J)	15	14	7	16	14	15	9	8	16	12	16	7	15
	成形品外観	O	x	O	O	O	x	O	x	O	O	O	x	O

【0058】この表から以下のことが明らかである。実施例1と比較例1及び2との比較から、本発明のa成分以外の芳香族ポリカーボネート樹脂を使用して得られた光学ディスク用カートリッジホルダーは、良好な外観や十分なセルフタップ部の強度等の必要な特性を満足しないことがわかる。また実施例2と比較例3及び4との比較から、b成分のリン酸エステル化合物が適量でない場合は、やはり十分な強度、外観を有さず、更に比較例5に示す如く他の化合物を使用した場合も必要な特性を満足しない。比較例6からはゴム成分が適量でないでセルフタップ部の強度が十分でなく、比較例7～9より離型剤成分が適量でなかったり、特定のもの以外の場合は、特にセルフタップ部の強度が不十分となりやすいことがわかる。

【0059】

【発明の効果】以上より明かなように、本発明の組成物から得られた光学ディスク用カートリッジホルダーは、難燃性、成形性（流動性）及び耐衝撃性が改良されており、且つセルフタップ部の強度にも優れているため※

※CD-RW、PD、DVD-RAM等の光学ディスク用の駆動装置に使用するカートリッジホルダーとして極めて有用であり、その奏する工業的效果は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】光学ディスクドライブの概要を模式的に表す図である。

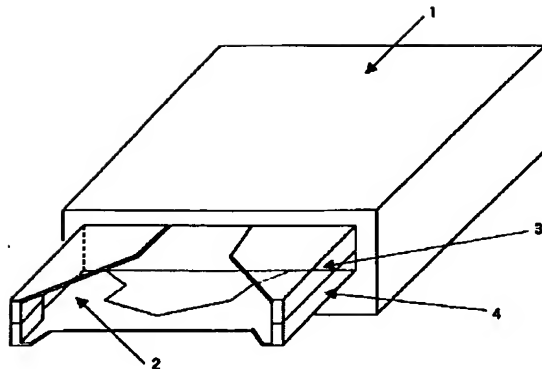
【図2】カートリッジホルダーを上方から見た概要図である。

【図3】カートリッジホルダーを下方から見た概要図である。

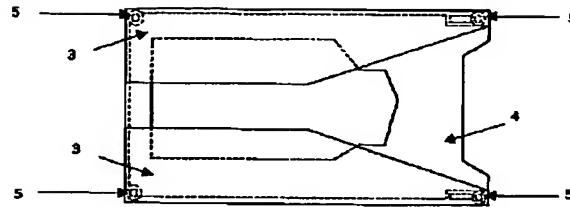
【符号の説明】

- 1 光学ディスクドライブ本体
- 2 カートリッジホルダー
- 3 カートリッジホルダー上カバー部品（セルフタップ用ボスあり）
- 4 カートリッジホルダー下カバー部品
- 5 セルフタップ用ボス部（4箇所、下カバー側からネジ止め）

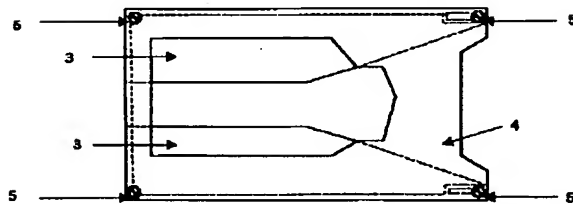
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月9日(1998. 12. 9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】また、表1に記載の使用した原材料等は以下の通りである。

(a成分) PC-1: 芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,500の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト L-1225)

(a成分以外) PC-2: 芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量30,000の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト K-1300)

(a成分以外) PC-3: 芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量15,500の芳香族ポリカーボネート樹脂、帝人化成(株)製 パンライト AD-5503)

(b成分) FP-1: リン酸エステル化合物(トリフェニルホスフェート(大八化学(株)製 S-4))

(b成分) FP-2: 縮合リン酸エステル化合物(レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)(旭電化工業(株)製 アデカスタブ FP-500))

(b成分以外) FR: ハロゲン系難燃剤(臭素化ビスフェノールAカーボネートオリゴマー(帝人化成(株)製 ファイヤガードFG-7000))

(c成分) IM-1: 複合ゴム系グラフト共重合体(三菱レイヨン(株)製 メタブレン S-2001)

(c成分) IM-2: アクリル系グラフト共重合体(呉羽化学(株)製 パラロイドEXL2602)

(d成分) RW-1: モンタン酸エステル系離型剤(ヘキスト社製 ヘキストワックス E)

(d成分以外) RW-2: オレフィン系離型剤(低分子量ポリエチレン(三井石油化学工業(株)製 HW405MP))

(e成分) PTFE: フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン; フィブリル化ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)製 ポリフロンFA-500)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷)	識別記号	F I	ターマード(参考
C 0 8 L	51:04		
	27:18		
	83:10)		

L4 ANSWER 88 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 132:208984 CA

TI **Polycarbonate**-based plastic card bases with good embossability and mechanical properties

IN Niide, Yoshikazu; Ito, Hidekazu

PA Teijin Chemicals Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS B42D015-00; B42D015-10; C08K003-00; C08L023-16; C08L025-08;
C08L033-10; C08L033-20; C08L051-04; C08L055-02; C08L067-00;
C08L071-12; C08L077-00; C08L081-02; C08L081-06; G06K019-077;
B32B027-00; B41M001-30; C08J005-18

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

Section cross-reference(s): 74, 76, 77

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000080263	A2	20000321	JP 1998-354311	19981214
PRAI	JP 1998-193042		19980708		
AB	The bases, showing tensile yield strength (ASTM D-638) (A) 350-570 kg/cm ² ,				

flexural modulus (ASTM D-790) (B) 30,000-65,000 kg/cm², B/A ratio .gtoreq.60, and deflection temp. under load (ASTM D-648) (C) .gtoreq.100.degree., comprise arom. **polycarbonates** 20-99, thermoplastics chosen from ABS resin, AS resin, AES resin, ASA resin, styrene polymers, arom. polyesters, polyarylates, polyamides, polyphenylene ethers, polysulfones, polyphenylene sulfides, and poly(alkyl methacrylates) 1-80, rubbers 0-30%, and 5-50 phr inorg. particle, plate, or fiber fillers with av. diam. 0.5-50 .mu.m. Thus, a card comprising Panlite L 1250 (bisphenol A **polycarbonate**) 40, Santac UT 61 (ABS resin) 60, Upn H-ST 0.8 (talc) 15, and R-TC 30 (TiO₂) 10 parts showed A 490 kg/cm², B 39,000 kg/cm², C 104.degree., and good embossing properties.

ST card base **polycarbonate** ABS talc filler; embossing property card base **polycarbonate** thermoplastic

IT **Polycarbonates**, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(arom.; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Polyesters, uses

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(arom.; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Synthetic rubber, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(butadiene-ethylhexyl acrylate-Me methacrylate-styrene, graft, HIA 15;

polycarbonate-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Integrated circuits

Magnetic memory devices

Magnetic memory devices

(cards; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Silicone rubber, uses
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (composites with alkyl (meth)acrylate rubber, vinyl monomer-grafted; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Acrylic rubber
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (composites with silicone rubber, vinyl monomer-grafted; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Cards
 (credit; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Mica-group minerals, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (fillers; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Cards
 Cards
 (magnetic recording; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Fillers
 (**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Polyesters, uses
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Polyamides, uses
 Polyoxyphenylenes
 Polysulfones, uses
 Polythiophenylenes
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT Plastics, uses
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (thermoplastics; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 9003-53-6, Polystyrene
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (H 450K; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (Litac 980PC; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 14807-96-6, Upn H-ST 0.8, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (filler; **polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 152743-25-4, MK 100 mica
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 24936-68-3, Panlite L 1250, uses 25037-45-0 25038-59-9, TR 8580, uses

106677-58-1, Santac UT 61 149718-92-3, **Metablen S 2001**

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

IT 79-41-4D, Methacrylic acid, alkyl esters, polymers

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(**polycarbonate**-based plastic card bases with good embossing properties and heat and impact resistance)

L4 ANSWER 96 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 132:36545 CA

TI **Polycarbonate** compositions having high-temperature durability and flowability

IN Watanabe, Nobuhiro; Tomioka, Tatsuya; Hara, Kouichi

PA Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan

SO PCT Int. Appl., 23 pp.

CODEN: PIXXD2

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS **C08L069-00**; C08L033-20; C08L051-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 9964516	A1	19991216	WO 1999-JP3003	19990604
	W: US				
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
	JP 11349796	A2	19991221	JP 1998-164805	19980612
PRAI	JP 1998-164805		19980612		
AB	The polycarbonate compn. comprises (A) 95-65 parts polycarbonate having viscosity av. mol. wt. .gtoreq.19,000, (B) 5-35 parts (co)polymer obtained from .gtoreq.1 monomer contg. an arom. alkenyl compd., a vinyl cyanide compd., and/or a (meth)acrylate, (A + B = 100 parts), and (C) 1-20 parts graft copolymer obtained by grafting .gtoreq.1 monomer selected from an arom. alkenyl monomer a vinyl cyanide compd., and a (meth)acrylate onto a composite rubber comprising 20-40% polyorganosiloxane and 60-80% alkyl (meth)acrylate rubber. The compns. have high mech. strength even using for long time at .gtoreq.100.degree.. Thus, 80 parts polycarbonate (viscosity av. mol. wt. 20,000) contg. 1:2 Toughlon 2200 and FN 1900 was mixed with 20 parts styrene-acrylonitrile copolymer (290FF) and 15 parts Metablen SRK 200 (acrylic-siloxane graft rubber), and molded to give a specimen showing melt flow rate 49 g/10 min and elongation 97% initially, and 89% after ageing for 240.degree. at 110.degree..				
ST	polycarbonate high temp durability; arom alkenyl vinyl cyanide acrylate copolymer polycarbonate ; acrylic siloxane graft rubber polycarbonate flowability				
IT	Silicone rubber, uses Silicone rubber, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (acrylic-, graft; polycarbonate compns. having high-temp. durability and flowability)				
IT	Heat-resistant materials (polycarbonate compns. having high-temp. durability and flowability)				
IT	Polycarbonates , properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polycarbonate compns. having high-temp. durability and flowability)				
IT	Polymer blends RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polycarbonates , styrene-acrylonitrile copolymers and graft rubbers; polycarbonate compns. having high-temp. durability				

and flowability)
IT Acrylic rubber
Acrylic rubber
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(siloxane-, graft; **polycarbonate** compns. having high-temp.
durability and flowability)
IT 9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer 24936-68-3, Toughlon FN
2200,
properties 25037-45-0 147602-33-3, Toughlon FN 1900
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
engineered material use); USES (Uses)
(**polycarbonate** compns. having high-temp. durability and
flowability)
RE.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平11-349796

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

// (C 0 8 L 69/00

33:00

51:00)

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-164805

(22) 出願日 平成10年(1998)6月12日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 信広

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 富岡 達矢

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 原 公一

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】100℃以上の高温雰囲気中で長期間連続して使用する状態にあっても、機械的強度を高く保持し、流動性にもすぐれる高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) 特定のポリカーボネート樹脂95～65重量部、(B) 芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物ほかからなる重合体5～35重量部、

(C) ポリオルガノシロキサンとアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物ほかがグラフト重合されたグラフト共重合体1～20重量部((A)成分と

(B)成分の合計100重量部)からなる高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなり、(A)成分と(B)成分の合計を100重量部としたとき、(A)成分が95～65重量部、

(B)成分が5～35重量部、(C)成分が1～20重量部である高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

(A)粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂

(B)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体から重合される単独重合体又は共重合体

(C)ポリオルガノシロキサン20～40重量%とアルキル(メタ)アクリレートゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体

【請求項2】(B)成分がスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項1記載の高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】耐熱老化試験後の-25℃における引張伸びが50%以上であって、同試験後の脆化温度が-30℃以下であり、且つメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)が30g/10分以上である高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる請求項3記載の高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

(A)粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂

(B)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体から重合される単独重合体又は共重合体

(C)ポリオルガノシロキサン20～40重量%とアルキル(メタ)アクリレートゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物に関する、詳しくは100℃以上の高温雰囲気中で長期間連続して使用する状態にあっても、機械的強度を高く保持し、流動性にもすぐれる高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリカーボネート樹脂は、透明で、高強度、高耐衝撃性に優れることからエンジニアリングプラスチックとして、多くの用途に使用されてきたが、流動性と長期耐熱性の改良が要望されていた。これに対して、具体的改良提案がいくつか出されている。例えば、ポリカーボネート樹脂にABS樹脂を配合した樹脂組成物(特公昭38-15225号公報、特公昭48-12170号公報)、ポリカーボネート樹脂にポリオルガノシロキサン及びポリアルキル(メタ)アクリレートからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体を配合した樹脂組成物(特開昭64-79257号公報)、ポリカーボネート樹脂ならびにSAN系樹脂(スチレン-アクリロニトリル共重合体)からなる樹脂マトリックスにABS系樹脂およびポリオルガノシロキサン及びポリアルキルアクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体を配合した樹脂組成物(特開平6-1897号公報)等がある。しかし、いずれにおいても流動性と長期耐熱性は充分ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、100℃以上の高温雰囲気中で長期間連続して使用する状態にあっても、機械的強度を高く保持し、流動性にもすぐれる高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、以下に示す本発明を完成させた。

〔1〕下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなり、(A)成分と(B)成分の合計を100重量部としたとき、(A)成分が95～65重量部、(B)成分が5～35重量部、(C)成分が1～20重量部である高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

(A)粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂

(B)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体から重合される単独重合体又は共重合体

(C)ポリオルガノシロキサン20～40重量%とアルキル(メタ)アクリレートゴム80～60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体

〔2〕(B)成分がスチレン-アクリロニトリル共重合体である上記〔1〕記載の高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔3〕耐熱老化試験後の-25℃における引張伸びが5

0%以上であって、同試験後の脆化温度が-30℃以下であり、且つメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)が30g/10分以上である高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔4〕下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる上記〔3〕記載の高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物。

(A)粘度平均分子量が19000以上であるポリカーボネート樹脂

(B)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体から重合される単独重合体又は共重合体

(C)ポリオルガノシロキサン20~40重量%とアルキル(メタ)アクリレートゴム80~60重量%とからなる複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体

【0005】

【発明の実施の形態】〔(A)成分〕本発明に用いる

(A)成分のポリカーボネート樹脂とは慣用された製造方法、すなわち、通常、二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物等のポリカーボネート前駆体とを反応させることにより、製造することが出来る。具体的には例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に、必要により分岐剤を添加し、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

【0006】二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン；1,1-ビス(4-ヒドロキシ-*m*-ブチルフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブプロモフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラメチルフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラクロロフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラブプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキ

シアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジフェニルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジフェニルスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0007】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート等が挙げられる。そして分子量調整剤としては通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものをを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-*n*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール；2,5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール；3,5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2,5-ジクミルフェノール；3,5-ジクミルフェノール；*p*-クレゾール、ブプロモフェノール、トリブプロモフェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールのなかでは、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどが好まし

く用いられる。

【0008】その他、分岐剤として、例えば、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン; 1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン; フロログリシン, トリメリト酸, イサチンビス(オ-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。

【0009】本発明において用いられるポリカーボネート樹脂としては、粘度平均分子量Mvが19000以上のものでよく、好ましくは19500~24000である。粘度平均分子量Mvが19000より小さければ、耐熱老化試験後の脆化温度が-30℃以下とならない場合が生ずる。

【0010】〔(B)成分〕本発明に用いる(B)成分は、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体から重合される単独重合体又は共重合体である。本発明の樹脂組成物における(B)成分は、その役割が流動性を付与させる役割であるが、ゴム状成分である(C)成分の分散性を向上させるねらいから(C)成分のグラフト共重合成分(すなわち、後述するコア-シェル構造を有するゴム状成分のシェル部分)と同一か又は相溶性のよい成分であるものが望ましい。また、同様にゴム状成分は、ポリカーボネート樹脂との相溶性もよい成分であるものが望ましいから、(C)成分のグラフト共重合成分と(B)成分は、芳香族アルケニル化合物とシアン化ビニル化合物との共重合体が好ましい。

【0011】なお、芳香族アルケニル化合物としては、具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-, *m*-もしくは*p*-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等であり、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンである。

【0012】メタクリル酸エステルとしては、具体的にはメチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート等であり、好ましくはメチルメタアクリレートである。アクリル酸エステルとしては、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレートである。

【0013】シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。上記一種以上の単量体から重合される単独重合体としては、ポ

リスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリメチルメタアクリレート、メチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリアクリロニトリル等が挙げられ、共重合体としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-スチレン-アクリル酸エステル、スチレン- α -メチルスチレン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、特にスチレン-アクリロニトリル共重合体が良い。

10 【0014】〔(C)成分〕本発明に用いる(C)成分は、ポリオルガノシロキサン20~40重量%、好ましくは25~35重量%とアルキル(メタ)アクリレートゴム80~60重量%、好ましくは75~65重量%とからなる複合ゴム100重量部に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体、好ましくは50~80重量部がグラフト重合されたグラフト共重合体である。

【0015】すなわち、(C)成分は、複合ゴムにスチレン-アクリル連鎖等をグラフト重合させたコア-シェル型構造のゴム状成分であり、特開昭64-79257号公報にその製造法が開示されている。このグラフト共重合体中の複合ゴムは、ジメチルシロキサンに架橋剤およびグラフト交叉剤(ビニル基含有シロキサン)を添加して重合させることにより得られるポリオルガノシロキサンラテックスにアルキル(メタ)アクリレートと多官能アルキル(メタ)アクリレートとからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させた後、ラジカル重合開始剤を添加し、重合して得られるポリオルガノシロキサンゴムとアルキル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムである。

【0016】この複合ゴムラテックスに芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる一種以上の単量体(具体的には(B)成分に関して前記した化合物名が挙げられるが、中でもスチレンとアクリロニトリルの二種混合物が好ましい)を加えて、一段又は数段で重合することにより(C)成分が得られる。

【0017】本発明に用いる(C)成分中の複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサン量が20重量%より少ないと、耐熱老化試験後の引張伸びが50%未満と悪化する。一方、40重量%を超えると過剰品質となり、増量に見合う効果が期待できない。

【0018】〔配合〕本発明の樹脂組成物は、前記した(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなり、(A)成分と(B)成分の合計を100重量部としたとき、(A)成分が95~65重量部、好ましくは90~75重量部、(B)成分が5~35重量部、好ましくは10~25重量部、(C)成分が1~20重量部、好ましくは5~15重量部である高温耐久性ポリカーボネー

ト樹脂組成物である。これらの各成分の中、(A)成分が65重量部未満では耐熱老化試験後の引張伸びが50%未満となり、95重量部を超えるとメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)が30g/10分より小さくなり、流動性が低下する。

【0019】また、(C)成分が1重合部より少なければ耐熱老化試験後の脆化温度が-30℃以下にならず、20重量部を超えると流動性が低下する。本発明の樹脂組成物は、上記配合比で示される各成分のほか必要に応じてリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、他の無機充填剤や有機充填剤、離形剤、着色剤などを配合することができる。

【0020】配合・混練は、通常用いられている方法、例えばリボンタンブラー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などを用いる方法により行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は通常240~300℃の範囲で選ばれる。

【0021】〔物性評価〕本発明の高温耐久性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐熱老化試験後の-25℃における引張伸びが50%以上であって、同試験後の脆化温度が-30℃以下であり、且つメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)が30g/10分以上である。本発明においては、試験片を110℃のオープン中で100日間放置する耐熱老化試験後に、老化具合が顕著に現れる低温での引張伸び(%)と脆化温度(℃)を測定することにより高温耐久性を評価し、さらにはメルトフローレート(280℃、5.0kg荷重)の測定で流れ性を評価するものである。

【0022】

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例で用いる試験方法は、以下のとおりである。

(1) 粘度平均分子量Mvの測定方法

粘度平均分子量Mvの測定方法はウペローデ型粘度計にて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、下記式にて算出する。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

(2) 引張伸びの測定

ASTM D638に準拠し、-25℃の低温雰囲気下での引張伸び(%)を測定する。

(3) 脆化温度の測定

JIS K7216に準拠し、A型試験片10本を用

い、脆性破壊本数がはじめて5本以上となった雰囲気温度を脆化温度として測定する。なお、測定機の関係から-65℃以下は測定不能であり、-65℃で10回測定した試験片の破壊個数が5本以下の場合は脆化温度を-65℃以下とした。

(4) メルトフローレートの測定

JIS K7210に準拠し、280℃、5.0kg荷重で測定する。

【0023】〔実施例1〕下記(a)成分80重量部、(b)成分20重量部、(c)成分15重量部、燐系酸化防止剤(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製 イルガホス168)0.1重量部およびフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製 イルガノックス1076)0.1重量部をヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した後、単軸押出機(NVC 50B)にて樹脂温度250~300℃で溶融混練し、ペレット100kgを得た。

(a) 粘度平均分子量が20000であるポリカーボネート(出光石油化学(株)製 タフロンFN2200とFN1900を配合比1:2でブレンドしたもの)(以下「PC1」という)

(b) スチレン-アクリロニトリル共重合体(テクノポリマー(株)製 290FF)(以下「AS樹脂」という)

(c) 複合ゴム中のポリオルガノシロキサン含有量が30重量%であり、n-ブチルアクリレートゴム70重量%であり、スチレン-アクリロニトリル50重量部(複合ゴム100重量部に対して)であるグラフト共重合体(三菱レーヨン(株)製 メタブレンSRK200)(以下「S1」という)

得られたペレットを用いて、まず、メルトフローレートを測定し、次いで引張伸び試験片、脆化温度試験片を作成し、温度23℃、湿度50%の雰囲気下で24時間以上放置し、状態調節して引張試験、脆化温度試験を実施し、それぞれ初期引張伸び(%)、初期脆化温度(℃)とした。更に、前記状態調節後の試験片を温度110℃のオープンに2400時間放置する耐熱老化試験を実施した。該時間経過後、オープンから試験片を取り出し、温度23℃、湿度50%の雰囲気下で24時間以上放置し、状態調節して引張試験、脆化温度試験を実施し、それぞれ耐熱老化試験後の引張伸び(%)、同脆化温度(℃)とした。評価結果を表1に示す。

【0024】〔実施例2〕実施例1において(a)成分の量を80重量部から90重量部に、(b)成分の量を20重量部から10重量部に、(c)成分の量を15重量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0025】〔実施例3〕実施例1において(a)成分の量を80重量部から85重量部に、(b)成分の量を20重量部から15重量部に、(c)成分の量を15重

量部から5重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0026】〔比較例1〕実施例1において(a)成分を粘度平均分子量が18500であるポリカーボネート(出光石油化学(株)製 タフロンFN1700とFN1900を配合比1:3でブレンドしたもの)(以下「PC2」という)に代えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0027】〔比較例2〕実施例1において(a)成分の量を80重量部から60重量部に、(b)成分の量を20重量部から40重量部に、(c)成分の量を15重量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0028】〔比較例3〕実施例1において(a)成分の量を80重量部から100重量部に、(b)成分の量を20重量部から0重量部に、(c)成分の量を15重

量部から10重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0029】〔比較例4〕実施例1において(c)成分として複合ゴム中のポリオルガノシロキサン含有量が10重量%であり、n-ブチルアクリレートゴム70重量%であり、スチレン-アクリルニトリル50重量%(複合ゴム100重量部に対して)であるグラフト共重合体(三菱レーヨン(株)製 メタブレンS2001)(以下「S2」という)に代え、(a)成分の量を80重量部から90重量部に、(b)成分の量を20重量部から10重量部に、(c)成分の量を15重量部から5重量部に変えた以外は、同様に樹脂組成物を作成し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	配 合			物 性		
	(a) 成分 ポリブチレン樹脂 種類 重量部	(b) 成分 AS樹脂 重量部	(c) 成分 複合ゴム 種類 重量部	引張伸び (%) 初期 耐熱老化 試験後	脆化温度 (℃) 初期 耐熱老化 試験後	流動性 MFR g/10分
実施例 1	PC 1 80	20	S 1 15	97 89	-65 以下 -65以下	49
実施例 2	PC 1 90	10	S 1 10	120 94	-65 以下 -65以下	40
実施例 3	PC 1 85	15	S 1 5	103 87	-65 以下 -65以下	45
比較例 1	PC 2 80	20	S 1 10	98 31	-65 以下 -20	60
比較例 2	PC 1 60	40	S 1 10	96 12	-65 以下 -30	68
比較例 3	PC 1 100	0	S 1 10	130 93	-65 以下 -65以下	21
比較例 4	PC 1 90	10	S 2 5	115 25	-65 以下 -25	35

【0031】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐熱老化試験後の -25°C における引張伸びが50%以上あり、同試験後の脆化温度が -30°C 以下であって高温耐久性に優れ*

*と同時に、メルトフローレート（280℃、5.0kg荷重）が30g/10分以上あり、流動性にも優れたものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-349796**

(43)Date of publication of application : **21.12.1999**

(51)Int. Cl.

C08L 69/00
// (C08L 69/00
C08L 33:00
C08L 51:00)

(21)Application number : **10-164805**

(71)Applicant : **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **12.06.1998**

(72)Inventor : **WATANABE NOBUHIRO**
TOMIOKA TATSUYA
HARA KOICHI

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high temperature resistant polycarbonate resin composition capable of maintaining a mechanical strength to be high even in a state of being successively used in a high temperature atmosphere of >=100°C for a long period, and also excellent in fluidity.

SOLUTION: This high temperature resistant polycarbonate resin composition comprises (A) 95-65 pts.wt. polycarbonate resin having >=19,000 viscosity-average molecular weight, (B) 5-35 pts.wt. polymer composed of an aromatic alkenyl compound, a cyanided vinyl compound and the like, and (C) 1-20 pts.wt. graft copolymer obtained by carrying out a graft polymerization of the aromatic alkenyl compound, the cyanided vinyl compound and the like on a composite rubber comprising a polyorganosiloxane and an alkyl (meth)acrylate rubber (with the proviso that the total of the components A and B is 100 pts.wt.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent 5 - 35 weight section and whose (C) component 95 - 65 weight section and the (B) component are 1 - 20 weight sections for the (A) component when it consists of the following (A) component, a (B) component, and a (C) component and the sum total of the (A) component and the (B) component is made into the 100 weight sections.

(A) The graft copolymer by which the graft polymerization of the monomer more than a kind chosen from an aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out to the compound rubber which consists of the homopolymer or 20 - 40 % of the weight of copolymer (C) polyorganosiloxanes by which a polymerization is carried out from the monomer more than a kind chosen from the polycarbonate resin (B) aromatic ARUKENIRU compound whose viscosity average molecular weight is 19000 or more, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, and 80 - 60 % of the weight of alkyl (meta) acrylate [Claim 2] (B) The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent according to claim 1 whose component is a styrene acrylonitrile copolymer.

[Claim 3] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent whose melt flow rates (280 degrees C, 5.0kg load) the **** elongation in -25 degrees C after a heat-resistant aging test is 50% or more, and the brittle temperature after this examination is -30 degrees C or less, and are 30g / 10 minutes or more.

[Claim 4] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent according to claim 3 which consists of the following (A) component, a (B) component, and a (C) component.

(A) The graft copolymer by which the graft polymerization of the monomer more than a kind chosen from an aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out to the compound rubber which consists of the homopolymer or 20 - 40 % of the weight of copolymer (C) polyorganosiloxanes by which a polymerization is carried out from the monomer more than a kind chosen from the polycarbonate resin (B) aromatic ARUKENIRU compound whose viscosity average molecular weight is 19000 or more, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, and 80 - 60 % of the weight of alkyl (meta) acrylate

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Even if this invention is in the state about an elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent of using it continuously in elevated-temperature atmosphere 100 degrees C or more in detail for a long period of time, it holds a mechanical strength highly and relates to the elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent which is excellent also in a fluidity.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, polycarbonate resin was transparent, and although it had been used for many uses as engineering plastics since it excelled in high intensity and high shock resistance, a fluid and long-term heat-resistant improvement was demanded. On the other hand, some concrete improvement proposals are proposed. For example, the resin constituent which blended ABS plastics with polycarbonate resin (JP,38-15225,B, JP,48-12170,B), The resin constituent which blended the compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of the vinyl system monomer to the compound rubber which becomes polycarbonate resin from a polyorganosiloxane and poly alkyl (meta) acrylate (JP,64-79257,A), In a polycarbonate resin row, a SAN system resin The compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of the vinyl system monomer to the compound rubber which contains a ABS system resin, a polyorganosiloxane, and poly alkyl acrylate in the resin matrix which consists of a (styrene acrylonitrile copolymer) There is a blended resin constituent (JP,6-1897,A). However, in any, thermal resistance is not enough a fluidity and over a long period of time.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Even if this invention is in the state of using it continuously in elevated-temperature atmosphere 100 degrees C or more for a long period of time, it holds a mechanical strength highly and aims at offering the elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent which is excellent also in a fluidity.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention person completed this invention shown below, as a result of inquiring wholeheartedly.

[1] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent 5 - 35 weight section and whose (C) component 95 - 65 weight section and the (B) component are 1 - 20 weight sections for the (A) component when it consists of the following (A) component, a (B) component, and a (C) component and the sum total of the (A) component and the (B) component is made into the 100 weight sections.

(A) The polycarbonate resin (B) aromatic ARUKENIRU compound whose viscosity average molecular weight is 19000 or more, To the compound rubber which consists of the homopolymer or 20 - 40 % of the weight of copolymer (C) polyorganosiloxanes by which a polymerization is carried out from the monomer more than a kind chosen from a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, and 80 - 60 % of the weight of alkyl (meta) acrylate rubber An aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent of the above-mentioned [1] publication whose graft copolymer [2] (B) component to which the graft polymerization of the monomer more than a kind chosen from a vinylcyanide compound was carried out is a styrene acrylonitrile copolymer.

[3] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent whose melt flow rates (280 degrees C, 5.0kg load) the **** elongation in -25 degrees C after a heat-resistant aging test is 50% or more, and the brittle temperature after this examination is -30 degrees C or less, and are 30g / 10 minutes or more.

[4] The elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent of the above-mentioned [3] publication which consists of the following (A) component, a (B) component, and a (C) component.

(A) The graft copolymer by which the graft polymerization of the monomer more than a kind chosen from an aromatic ARUKENIRU compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound was carried out to the compound rubber which consists of the homopolymer or 20 - 40 % of the weight of copolymer (C) polyorganosiloxanes by which a polymerization is carried out from the monomer more than a kind chosen from the polycarbonate resin (B) aromatic ARUKENIRU compound whose viscosity average molecular weight is 19000 or more, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound, and 80 - 60 % of the weight of alkyl (meta) acrylate [0005]

[Embodiments of the Invention] [(A) Component] With the polycarbonate resin of the (A) component used for this invention, it

can usually manufacture the manufacture method used commonly, i.e., by making polycarbonate precursors, such as a dihydric phenol, a phosgene, or a carbonate compound, react. Specifically, in solvents, such as a methylene chloride, under existence of a well-known acid acceptor and a molecular weight modifier, a branching agent is added as occasion demands and it is further manufactured according to the reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor like a phosgene, or the ester exchange reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor like diphenyl carbonate.

[0006] Although there are various things as a dihydric phenol, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane [common-name: bisphenol A] is suitable especially. As bisphenols other than bisphenol A For example A screw Methane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Ethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Butane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Octane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Phenylmethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Propane; A screw (4-hydroxy-1-methylphenyl) Naphthyl methane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Propane; (4-hydroxy-t-butylphenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3-BUROMO phenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3, 5-tetramethyl phenyl) 2, 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane; 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-tetrapod chlorophenyl) propane; Screw (hydroxy aryl) alkanes, such as 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-tetrabromo phenyl) propane 1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclopentane; 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - Screw (hydroxy aryl) cycloalkanes, such as a 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexane 4 4'-dihydroxy phenyl ether; Dihydroxy aryl ether, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and the 3'-dimethylphenyl ether; 4 4'-dihydroxydiphenyl sulfide; Dihydroxy diaryl sulfides, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and a 3'-dimethyl diphenyl sulfide 4 4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide; Dihydroxy diaryl sulfoxides, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and a 3'-dimethyl diphenyl sulfoxide 4 4'-dihydroxy diphenylsulfone; dihydroxydiphenyl, such as 4, 4'-dihydroxy -3, and dihydroxy diaryl sulfones, such as - dimethyl diphenylsulfone, 3 '4, 4'-JIHIROKISHI diphenyl, is mentioned. These dihydric phenols may be used independently, respectively, and two or more sorts may be mixed and used for them.

[0007] Moreover, as a carbonate compound, dialkyl carbonate, such as diaryl carbonate and dimethyl carbonate, such as diphenyl carbonate, and diethyl carbonate, etc. is mentioned. And usually, it is used for the polymerization of a polycarbonate and can be easy to use various kinds of things as a regulator. As a monohydric phenol, specifically for example A phenol, o-n-butylphenol, m-n-butylphenol, p-n-butylphenol, o-isobutyl phenol, m-isobutyl phenol, p-isobutyl phenol, o-t-butylphenol, m-t-butylphenol, p-t-butylphenol, an o-n-pentyl phenol, an m-n-pentyl phenol, an p-n-pentyl phenol, an o-n-hexyl phenol, an m-n-hexyl phenol, an p-n-hexyl phenol, a p-t-octyl phenol, o-cyclohexyl phenol, m-cyclohexyl phenol, p-cyclohexyl phenol, o-phenylphenol, m-phenylphenol, p-phenylphenol, an o-n-nonyl phenol, m-nonyl phenol, an p-n-nonyl phenol, o-cumyl phenol, m-cumyl phenol, p-cumyl phenol, o-naphthyl phenol, m-naphthyl phenol, p-naphthyl phenol; 2, 5-G t-butylphenol; 2 and 4-G t-butylphenol; 3, 5-G t-butylphenol; 2, 5-JIKUMIRU phenol; 3, 5-JIKUMIRU phenol; p-cresol, a BUROMO phenol, tribromophenol, etc. are mentioned. In these monohydric phenols, p-t-butylphenol, p-cumyl phenol, p-phenylphenol, etc. are used preferably.

[0008] As a branching agent, in addition, for example 1, 1, and 1-tris Ethane; alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl) (-- four - hydroxyphenyl --) - one -- three -- five - triisopropyl -- benzene --; -- one - [-- alpha - a methyl - alpha - (4'-hydroxyphenyl) -- ethyl --] - four - [-- alpha -- ' -- alpha -- ' - a screw (4"-hydroxyphenyl) -- ethyl --] -- benzene --; -- FURORO -- a glycine -- trimellitic acid -- an isatin screw (o-cresol) etc. -- the compound which has three or more functional groups can also be used

[0009] As polycarbonate resin used in this invention, a viscosity average molecular weight M_v has 19000 or more good things, and are 19500-24000 preferably. If a viscosity average molecular weight M_v is smaller than 19000, the case where the brittle temperature after a heat-resistant aging test does not become -30 degrees C or less will arise.

[0010] [(B) Component] The (B) component used for this invention is the homopolymer or copolymer by which a polymerization is carried out from the monomer more than a kind chosen from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound. Although the role is a role to which a fluidity is made to give, the (B) component in the resin constituent of this invention is the same as the graft copolymerization component (namely, shell portion of the rubber-like component which has the core-shell structure mentioned later) of the aim which raises the dispersibility of the (C) component which is a rubber-like component to the (C) component, or what is the good component of compatibility is desirable. Moreover, since that whose rubber-like component is a component also with sufficient compatibility with polycarbonate resin is desirable similarly, the graft copolymerization component of the (C) component and the (B) component have the desirable copolymer of an aromatic alkenyl compound and a vinylcyanide compound.

[0011] In addition, as an aromatic alkenyl compound, it is specifically styrene, an alpha methyl styrene, o-, m- or p-methyl styrene, ethyl styrene, a vinyl xylene, monochlorostyrene, dichloro styrene, a monochrome bromostyrene, dibromo styrene, p-tertiarybutyl styrene, ethyl styrene, vinyl naphthalene, etc., and they are styrene and an alpha methyl styrene preferably.

[0012] As a methacrylic ester, it is specifically a methylmetaacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, glycidyl methacrylate, etc., and is a methylmetaacrylate preferably. As an acrylic ester, it is specifically methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, etc., and they are methyl acrylate and ethyl acrylate preferably.

[0013] Acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned as a vinylcyanide compound. As a homopolymer by which a polymerization is carried out from the monomer more than the above-mentioned kind, polystyrene, the poly alpha methyl styrene, polymethylmethacrylate, methyl acrylate, polyethylacrylate, a polyacrylonitrile, etc. are mentioned, and a styrene acrylonitrile copolymer, an acrylonitrile-methyl-methacrylate copolymer, an acrylonitrile-styrene-acrylic ester, a styrene-alpha-methyl-styrene copolymer, etc. are mentioned as a copolymer. Also in these, especially a styrene acrylonitrile copolymer is good.

[0014] [(C) Component] The (C) components used for this invention are a monomer more than a kind preferably chosen [25 - 35 % of the weight, and 80 - 60 % of the weight of alkyl (meta) acrylate rubber] as the compound rubber 100 weight section which consists of 75 - 65 % of the weight from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide

compound 20 - 40 % of the weight of polyorganosiloxanes, and the graft copolymer to which the graft polymerization of the 50 - 80 weight section was carried out preferably.

[0015] That is, the (C) component is a rubber-like component of the core-shell type structure where the graft polymerization of the styrene-acrylic chain etc. was carried out to compound rubber, and the manufacturing method is indicated by JP,64-79257,A. The compound rubber in this graft copolymer is compound rubber which consists of polyorganosiloxane rubber obtained by adding a radical polymerization initiator and carrying out a polymerization, and alkyl (meta) acrylate rubber, after infiltrating the alkyl (meta) acrylate component which becomes the polyorganosiloxane latex obtained by adding and carrying out the polymerization of a cross linking agent and the graft decussation agent (vinyl-group content siloxane) to dimethylsiloxane from alkyl (meta) acrylate and polyfunctional alkyl (meta) acrylate.

[0016] the monomer more than a kind chosen as this compound rubber latex from an aromatic alkenyl compound, a methacrylic ester, an acrylic ester, and a vinylcyanide compound (although the compound name specifically described above about the (B) component is mentioned, the two-sort mixture of styrene and acrylonitrile is desirable especially) -- in addition, the (C) component is obtained by carrying out a polymerization in one step or several steps

[0017] If there are few amounts of polyorganosiloxanes which constitute the compound rubber in the (C) component used for this invention than 20 % of the weight, the **** elongation after a heat-resistant aging test will get worse with less than 50%. On the other hand, if it exceeds 40 % of the weight, it will become superfluous quality, and the effect of balancing increase in quantity cannot be expected.

[0018] [Combination] When the resin constituent of this invention consists of said (A) component, (B) component, and (C) component and the sum total of the (A) component and the (B) component is made into the 100 weight sections, (A) -- a component -- 95 - 65 weight section -- desirable -- 90 - 75 weight section and the (B) component -- 5 - 35 weight section -- 10 - 25 weight section and the (C) component are 1 - 20 weight section and the elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent which is 5 - 15 polymerization section preferably preferably In each of these components, the (A) component will become [a melt flow rate (280 degrees C, 5.0kg load)] smaller than 30g / 10 minutes, if the **** elongation after a heat-resistant aging test becomes less than 50% and exceeds 95 weight sections under in 65 weight sections, and a fluidity falls.

[0019] Moreover, if there are few (C) components than 1 polymerization section, and the brittle temperature after a heat-resistant aging test will not become -30 degrees C or less but will exceed 20 weight sections, a fluidity will fall. The resin constituent of this invention can blend internal lubricant, such as ultraviolet ray absorbers, such as antioxidants, such as the Lynn system antioxidant, a phenol system antioxidant, and a sulfur system antioxidant, a benzotriazol system, and a benzophenone system, a light stabilizer of a hindered amine system, an aliphatic carboxylate system, paraffin series, a silicone oil, a polyethylene wax, a flame retarder, a fire-resistant assistant, an antistatic agent, other inorganic bulking agents and an organic bulking agent, a ** form agent, a coloring agent, etc. if needed besides each component shown with the above-mentioned compounding ratio.

[0020] Combination and kneading can be performed by the method using the method usually used, for example, a ribbon tumbler, a Henschel mixer, a Banbury mixer, a drum tumbler, a monopodium screw extruder, a twin screw extruder, a ko kneader, a multiaxial screw extruder, etc. In addition, the heating temperature for kneading is usually chosen in 240-300 degrees C.

[0021] [Physical-properties evaluation] **** elongation [in / -25 degrees C after a heat-resistant aging test / in the elevated-temperature endurance polycarbonate resin constituent of this invention] is 50% or more, and the brittle temperature after this examination is -30 degrees C or less, and melt flow rates (280 degrees C, 5.0kg load) are 30g / 10 minutes or more. In this invention, after the heat-resistant aging test which leaves a test piece for 100 days in 110-degree C oven, when aging condition measures the **** elongation (%) and the brittle temperature (degree C) in low temperature which appear notably, elevated-temperature endurance is evaluated, it flows further by measurement of a melt flow rate (280 degrees C, 5.0kg load), and a sex is evaluated.

[0022]

[Example] this invention is further explained in detail using an example. In addition, the test method used in the example is as follows.

(1) After the measuring method of the measuring method viscosity average molecular weight M_v of a viscosity average molecular weight M_v measures the viscosity of the methylene-chloride solution in 20 degrees C and asks for limiting viscosity $[\eta]$ from this with an Ubbelohde viscometer, compute it by the following formula.

Measurement ASTM of $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83(2)}$ **** elongation Based on D638, the **** elongation (%) under -25-degree C low-temperature atmosphere is measured.

(3) Measurement JIS of a brittle temperature Based on K7216, the ambient temperature from which the brittle fracture number became five or more for the first time is measured as a brittle temperature using ten A type test pieces. In addition, -65 degrees C or less cannot be measured from the relation of a measurement machine, and the brittle temperature was made into -65 degrees C or less when the destructive number of the test piece measured 10 times at -65 degrees C was five or less.

(4) Measurement JIS of a melt flow rate Based on K7210, it measures by 280 degrees C and 5.0kg load.

[0023] [Example 1] The (following a) component 80 weight section, the (b) component 20 weight section, the (c) component 15 weight section, the phosphorus system antioxidant (Tiba Special TI Chemicals IRUGAHOSU 168) 0.1 weight section, and the phenol system antioxidant (Tiba Special TI Chemicals IRUGA NOx 1076) 0.1 weight section. After mixing uniformly using a Henschel mixer, melting kneading was carried out at the resin temperature of 250-300 degrees C in the single screw extruder (NVC 50B), and pellet 100kg was obtained.

(a) The polycarbonate whose viscosity average molecular weight is 20000 (what blended TAFURON FN2200 and FN1900 made

from Idemitsu Petrochemistry with the compounding ratio 1:2) (henceforth "PC1")

(b) Styrene acrylonitrile copolymer (290FF made from Techno Polymer) (henceforth an "AS resin")

(c) The graft copolymer which the polyorganosiloxane content in compound rubber is 30 % of the weight, is 70 % of the weight of n-butyl acrylate rubber, and is the styrene-acrylic nitril 50 weight section (as opposed to the compound rubber 100 weight section) (meta-brain trust SRK200 made from Mitsubishi Rayon) (henceforth "S1")

Using the obtained pellet, first, the melt flow rate was measured, subsequently the **** elongation test piece and the piece of a brittleness temperature test were created, under the atmosphere of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity, it was left for 24 hours or more, and conditioning was carried out, and the tension test and the brittleness temperature test were carried out and it considered as initial **** (%) and elongation, and the initial brittle temperature (degree C), respectively. Furthermore, the heat-resistant aging test which leaves the test piece after the aforementioned conditioning in oven with a temperature of 110 degrees C for 2400 hours was carried out. The piece of an oven blank test was taken out after this time progress, under the atmosphere of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity, it was left for 24 hours or more, and conditioning was carried out, and the tension test and the brittleness temperature test were carried out and it considered as **** (%) and elongation after a heat-resistant aging test, and this brittle temperature (degree C), respectively. An evaluation result is shown in Table 1.

[0024] [Example 2] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 10 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 90 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in the example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in Table 1.

[0025] [Example 3] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 15 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 85 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in the example 1, at 5 weight sections. An evaluation result is shown in Table 1.

[0026] [Example 1 of comparison] Except having replaced the (a) component with the polycarbonate (what blended TAFURON FN1700 and FN1900 made from Idemitsu Petrochemistry with the compounding ratio 1:3) (henceforth "PC2") whose viscosity average molecular weight is 18500 in the example 1, the resin constituent was created and evaluated similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

[0027] [Example 2 of comparison] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 40 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 60 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in the example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in Table 1.

[0028] [Example 3 of comparison] The resin constituent was similarly created and evaluated except having changed the amount of the (b) component into 0 weight section from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into the 100 weight sections for the amount of the (a) component from 15 weight sections from 80 weight sections, in the example 1, at 10 weight sections. An evaluation result is shown in Table 1.

[0029] [Example 4 of comparison] Set in the example 1. (c) The polyorganosiloxane content in compound rubber is 10 % of the weight as a component. It replaces with the graft copolymer (meta-brain trust S2001 made from Mitsubishi Rayon) (henceforth "S2") which is 70 % of the weight of n-butyl acrylate rubber, and is 50 % of the weight (as opposed to the compound rubber 100 weight section) of styrene-acrylic nitril. (a) The resin constituent was similarly created and evaluated from 80 weight sections to 90 weight sections except having changed the amount of the (b) component into 10 weight sections from 20 weight sections, and having changed the amount of the (c) component into 5 weight sections for the amount of a component from 15 weight sections. An evaluation result is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

	配 合			物 性	
	(a) 成分 ポリカーボネート樹脂 種類 重量部	(b) 成分 AS樹脂 重量部	(c) 成分 複合ゴム 種類 重量部	引張伸び (%) 初期 耐熱老化 試験後	脆化温度 (°C) 初期 耐熱老化 試験後
実施例 1	PC1 80	20	S1 15	97 89	-65 以下 -65以下
実施例 2	PC1 90	10	S1 10	120 94	-65 以下 -65以下
実施例 3	PC1 85	15	S1 5	103 87	-65 以下 -65以下
比較例 1	PC2 80	20	S1 10	98 31	-65 以下 -20
比較例 2	PC1 60	40	S1 10	96 12	-65 以下 -30
比較例 3	PC1 100	0	S1 10	130 93	-65 以下 -65以下
比較例 4	PC1 90	10	S2 5	115 25	-65 以下 -25
					流動性 MFR g/10分
					49
					40
					45
					60
					68
					21
					35

[0031]

[Effect of the Invention] While the resin constituent of this invention has 50% or more of **** elongation in -25 degrees C after a heat-resistant aging test, and the brittle temperature after this examination is -30 degrees C or less and it is excellent in elevated-temperature endurance, it has 30 g/10 minutes or more of melt flow rates (280 degrees C, 5.0kg load), and they are excellent also in a fluidity.

[Translation done.]

L4 ANSWER 114 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 127:347159 CA

TI **Polycarbonate** compositions having good resistance to fire, impact, and heat

IN Masuki, Tatsuya; Miya, Shinya

PA Mitsubishi Engineering Plastic K. K., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K005-521; **C08L069-00**; C08L027-18; C08L051-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 09286911	A2	19971104	JP 1996-102469	19960424
AB	The compns. comprise (a) polycarbonates 100, (b) phosphates 0.1-5, (c) fibril-forming polytetrafluoroethylenes 0.2-2, and (d) composite rubber-type graft copolymers obtained by grafting vinyl monomers with interlaced composites of polyorganosiloxanes and poly[alkyl (meth)acrylate] rubbers. Thus, Iupilon S 3000 100, TPP 0.6, Polyflon F 201L 1.5, and Metablen RK 200 1 part were extruded, pelletized, and injection molded to give test pieces showing UL-94 flame retardance V-0, ASTM D 648 heat distortion temp. 134.degree., and ASTM D 256 notched Izod impact strength 70 kg-cm/cm.				
ST	polycarbonate compn heat impact fire resistance; polytetrafluoroethylene contg heat impact resistant polycarbonate ; silicone acrylic rubber graft polymer polycarbonate				
IT	Impact-resistant materials Impact-resistant materials Impact-resistant materials (fire- and heat-resistant; polycarbonate compns. contg. composite rubber graft copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)				
IT	Heat-resistant materials Heat-resistant materials Heat-resistant materials (fire- and impact-resistant; polycarbonate compns. contg. composite rubber graft copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)				
IT	Fire-resistant materials Fire-resistant materials Fire-resistant materials (heat- and impact-resistant; polycarbonate compns. contg. composite rubber graft copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)				
IT	Polysiloxanes, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (interlaced composites with acrylic rubber, graft with vinyl monomers; polycarbonate compns. contg. composite rubber graft copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)				
IT	Acrylic rubber RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (interlaced composites with polysiloxanes, graft with vinyl monomers; polycarbonate compns. contg. composite rubber graft copolymers				

and having good resistance to fire, impact, and heat)

IT Fluoropolymers, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (polycarbonate compns. contg. composite rubber graft
 copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)

IT Polycarbonates, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (polycarbonate compns. contg. composite rubber graft
 copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)

IT 115-86-6, TPP 9002-84-0, Polyflon F 201L 139189-30-3, PX 200
 149718-92-3, Metablen S 2001 187758-37-8,
 Metablen RK 200
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (polycarbonate compns. contg. composite rubber graft
 copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)

IT 24936-68-3, Iupilon S 3000, properties 25037-45-0
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (polycarbonate compns. contg. composite rubber graft
 copolymers and having good resistance to fire, impact, and heat)

L4 ANSWER 119 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 127:51583 CA
 TI Fire-resistant **polycarbonate** compositions with good mechanical
 strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance
 IN Kichijima, Satoshi; Nakada, Michio; Shimaoka, Goro
 PA Mitsubishi Engineering Plastic K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K003-22; C08K005-54; C08K007-02; C08K009-02; C08L051-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09111109	A2	19970428	JP 1995-271205	19951019
OS	MARPAT 127:51583				

AB Title compns. comprise (A) 100 parts **polycarbonates**, (B) 0.001-5 parts alkylalkoxysiloxane oligomers or polymers, (C) 0.1-50 parts rutile-type TiO₂ (av. particle size 0.05-0.50 .mu.m; surface-treated with Al₂O₃ hydrate and/or silicic acid hydrate), (D) 0.01-1 part fibril-formable polytetrafluoroethylene, (E) 1-50 parts halo-based fireproofing agents, and (F) 0.1-10 parts thermoplastic elastomers [total halogen content in [(A) + (E)] 1-15%; blend ratio of (B) against (C) 1-10%], which are useful for electronic parts. Thus, a compn. contg. Iupilon 100, polymethylethoxysiloxane 0.1, Tipaque CR 90 5, Polyflon F

201 0.2, Iupilon FR 53 10, **Metablen SRK 200** (thermoplastic elastomer) 3, and ADK Stab PEP 36 0.05 part was mixed, pelletized, and injection-molded to give a test piece showing burning test V-0, Izod impact strength 73 kg-cm/cm, light reflectance 91%, and total light transmittance 0.8%.

ST fire resistance mech strength **polycarbonate** blend; alkylalkoxy siloxane polymer **polycarbonate** blend; titania fluoroethylene polymer **polycarbonate** blend; halogen fireproofing agent **polycarbonate** blend; thermoplastic elastomer **polycarbonate** blend

IT Silicone rubber, properties

Silicone rubber, properties

RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(acrylic-, graft, **Metablen SRK 200**, thermoplastic;

fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength,

light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT Polysiloxanes, properties

RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech

strength, light-shielding property, light reflectivity, and

appearance)

IT **Polycarbonates**, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech

strength, light-shielding property, light reflectivity, and

appearance)

IT Plastics, properties

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT Fireproofing agents
 (halogen-based; fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT Acrylic rubber
 Acrylic rubber
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (siloxane-, graft, **Metablen SRK 200**, thermoplastic; fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT 24936-68-3, Bisphenol A **polycarbonate**, properties 25037-45-0
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (Iupilon; fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT 13463-67-7, Titanium oxide (TiO₂), properties 25038-89-5, Polyflon F 201
 80693-00-1, ADK Stab PEP 36 108422-85-1 163035-45-8D, methyldiethoxysilyl-terminated 190782-65-1
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

IT 56262-45-4, Iupilon FR 53
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fireproofing agent; fire-resistant **polycarbonate** compns. with good mech strength, light-shielding property, light reflectivity, and appearance)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平9-111109

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P		C 0 8 L 69/00	L P P
C 0 8 K 3/22	K K H		C 0 8 K 3/22	K K H
5/54	K K M		5/54	K K M
7/02	K K N		7/02	K K N
9/02	K K P		9/02	K K P

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-271205

(22) 出願日 平成7年(1995)10月19日

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 吉島 哲

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(72) 発明者 中田 通生

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 聡司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形時の熱安定性及び流動性に優れていると共に、難燃性、不滴下性、機械的強度、遮光性、光線反射率、表面外観にも優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

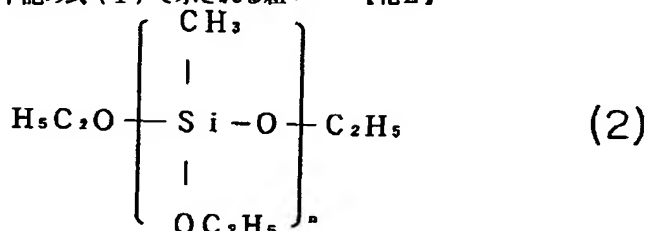
【解決手段】 (A) ポリカーボネート樹脂：100重量部、(B) オリゴマー又は重合体アルキルアルコキシシロキサン：0.001～5重量部、(C) 平均粒子径0.05～0.50 μ mで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上の化合物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン：0.1～50重量部、(D) フィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレン：0.01～1重量部、(E) ハロゲン系難燃剤：1～50重量部、(F) 熱可塑性エラストマー：0.1～10重量部からなる組成物であって、(A) と (E) に含有されるハロゲンの合計が1～15重量%であり、且つ (C) に対する (B) の配合割合が1～10重量%である難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂100重量部、(B) オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサン0.001~5重量部、(C) 平均粒子径が0.05~0.50 μ mであり、アルミナ水和物及び／又はケイ酸水和物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン0.1~50重量部、(D) フィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレン0.01~1重量部、(E) ハロゲン系難燃剤1~50重量部、(F) 熱可塑性エラストマー0.1~10重量部からなり、(A)と

(E) に含有されるハロゲンの合計が1~15重量%であり、且つ(C)に対する(B)の配合割合が1~10重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 (B) オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサンが、下記の式(1)で示される組*



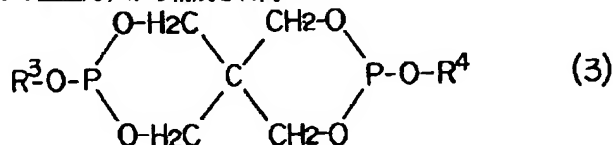
(式中、繰返し単位nは2~50の整数である。)

【請求項4】 (C) 平均粒子径が0.05~0.50 μ mであり、アルミナ水和物及び／又はケイ酸水和物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタンが、塩素法で製造された酸化チタンであることを特徴とする請求項1ないし3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (A) ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、15,000~22,000であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 (F) 熱可塑性エラストマーが、ポリオルガノシロキサンゴム成分10~90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分90~10重量%

(両ゴム成分の合計量は100重量%)から構成され両※



(式中、R³及びR⁴は、それぞれ、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20のシクロアルキル基、炭素数7~20のアルアルキル基、炭素数7~20のアルキルアリール基である。)

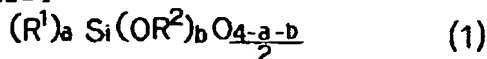
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリカーボ★50

*成の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹は、同一またはそれぞれ異なる炭素数1~24のアルキル基、R²は、同一またはそれぞれ異なる炭素数1~4のアルキル基であり、aは0.2~2.8、bは0.2~2.8であり、a+b=2.00~3.00である。)

【請求項3】 (B) オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサンが、下記の式(2)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化2】

※ゴム成分が相互に絡み合い事実上分離できない構造を有し、且つその平均径が0.08~0.6 μ mである複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物とシアン化ビニル化合物がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体であることを特徴とする請求項1ないし5に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

30 【請求項7】 (A) ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、オルガノフォスファイト化合物を0.005~1.0重量部を含むことを特徴とする請求項1ないし6記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】 オルガノフォスファイト化合物が、下記の式(3)で示されることを特徴とする請求項7に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化3】

★ネート樹脂組成物に関する。詳しくは、各種物性、成形性及び外観に優れ、電気部品等の幅広い用途に好適に使用できる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気部品等に使用される合成樹脂の難燃化が、火災に対する安全性の面から強く要請され

るようになってきており、特に、電気部品に使用する場合には、UL規格で規定されるような高度の難燃性を有し、また燃焼物の滴下を生じないことなどが要求されている。ポリカーボネート樹脂は、かかる電気部品等に幅広く利用されており、難燃化の方法も種々講じられている。例えば、ポリカーボネート樹脂に、有機ハロゲン化合物や有機リン化合物等を混合する方法が知られている。しかしながら、これらの方法によって十分に難燃化されたポリカーボネート樹脂組成物を得るためには、これらの化合物を大量に使用する必要があり、その結果、難燃化の目的は達成できてもポリカーボネート樹脂本来の機械的性質を損ねたり、溶融熱安定性が低下し、変色する等の欠点を有している。

【0003】こうした問題に対し、ジオキシアリールアルカン系ポリカーボネート、例えば4,4'-ジオキシジフェニルアロパンをジオキシ成分として製造されるポリカーボネートに、ポリオレフィン、フッ素含有ポリオレフィンと臭素又は塩素を含有する芳香族化合物とを混合することによって機械的性質、難燃性、不滴下性及び成形性等が改良されること特開昭51-86554号公報に開示されている。しかしながら、このような諸特性が改良されたポリオレフィン含有ポリカーボネート組成物は、機械的性質、特に衝撃強度の改良効果が不充分であった。

【0004】また、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂に難燃剤及び難燃助剤並びにフッ素樹脂を併用して配合することにより、難燃剤及び難燃助剤の量を大幅に低減させつつ難燃効果を維持することが可能であり、しかも機械的性質が低減されないことが特開昭63-110257号公報に開示されている。しかし、ポリカーボネート樹脂に三酸化アンチモン等の無機化合物を難燃助剤として配合することは、溶融熱安定性の点から好ましくなかった。また、ポリカーボネート樹脂に良流動性が要求される場合は、一般的にはポリカーボネート樹脂の分子量を下げることに by 対応するが、このようなポリカーボネート樹脂の低分子量化は衝撃強度等の物性の低下のみならず、燃焼時に滴下し易くなり燃焼性の低下も引き起こす。このため、粘度平均分子量1.5万〜2.1万程度の比較的分子量の低いポリカーボネート樹脂にフィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレン、ハロゲン系難燃剤及び熱可塑性エラストマーとを特定の割合で配合する方法が特開平7-179742号公報に記載されている。しかし、特開平7-179742号公報に記載の組成物等の難燃化したポリカーボネート樹脂組成物に着色や遮光性付与を目的として酸化チタンを更に混合すると、難燃化を施していないポリカーボネート樹脂以上に劣化が促進され、熱安定性が著しく低下し、機械的性質等ポリカーボネート樹脂の優れた特性が損なわれ、変色も著しいという欠点があった。

【0005】更に、ポリカーボネート樹脂に酸化チタン

を配合して着色したり、遮光性を付与することは、広く行われているが、酸化チタンの表面には、化学的活性点が存在し、これが溶融混練及び成形時にポリカーボネート樹脂の劣化を促進するため、ポリカーボネート樹脂本来の優れた機械的性質が損なわれたり、変色するという問題があった。これに対し、酸化チタンによるポリカーボネート樹脂の熱安定性低下を抑制する方法として、アミノ基又はエポキシ基を有するシラン系カップリング剤を混合する方法が特開昭57-83547号公報に開示されている。しかし、この方法では、熱安定性改良効果は不充分であった。

【0006】また、ポリカーボネート樹脂、酸化チタンと共に連鎖停止ポリオルガノ水素シロキサンを混合することにより熱安定性を充分改良できることが特公昭63-26140号公報に開示されている。しかし、上記の難燃化したポリカーボネート樹脂組成物に対しては、熱安定性改良効果は充分とは言えず、樹脂温度280℃以上で射出成形すると成形品表面にシルバーが発生して商品価値を損なうものであった。以上のように、成形時の熱安定性及び流動性に優れていると共に、難燃性、不滴下性、機械的強度、遮光性、光線反射率、表面外観にも優れたポリカーボネート樹脂組成物を得ることは、困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、成形時の熱安定性及び流動性に優れていると共に、難燃性、不滴下性、機械的強度、遮光性、光線反射率、表面外観にも優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題点を解決するためになされたものであり、その要旨は、

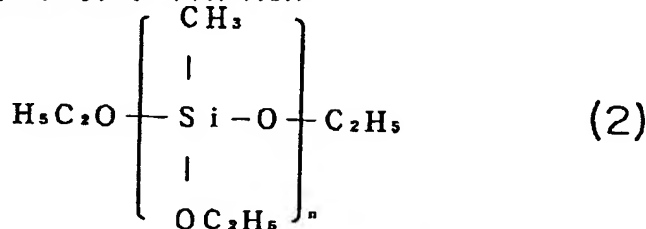
(A) ポリカーボネート樹脂100重量部、(B) オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサン0.001〜5重量部、(C) 平均粒子径が0.05〜0.50μmであり、アルミナ水和物及び／又はケイ酸水和物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン0.1〜50重量部、(D) フィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレン0.01〜1重量部、(E) ハロゲン系難燃剤1〜50重量部、(F) 熱可塑性エラストマー0.1〜10重量部からなり、(A)と(E)に含有されるハロゲンの合計が1〜15重量%であり、且つ(C)に対する(B)の配合割合が1〜10重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に存する。

【0009】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明におけるポリカーボネート樹脂(A)は、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は溶融法で反応せしめて製造されたものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒド

5

ロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系特にビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価のフェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記2価フェノールを単独又は2種以上混合して使用しても差し支えない。

【0010】ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、一般に1万~10万、成形上あるいは成形品の物性上好ましくは1.5万~6万である。これらの粘度平均分子量を持つポリカーボネートを製造するに際し、適当な分子量調整剤、加工性改善のための分岐剤、反応を促進するための触媒等の添加は差し支えない。尚、本発明*



【0014】式中、繰返し単位nは2~50の整数である。本発明に使用されるアルキルアルコキシシロキサン分子形態は、直鎖状でも分岐鎖状でも環状でもよい。本発明における(C)酸化チタンは、平均粒子径0.05~0.50μmであり、アルミナ水和物及び/又はケイ酸水和物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタンである。酸化チタンの平均粒子径は、0.05~0.50μm、好ましくは0.10~0.40μm、更に好ましくは0.15~0.35μmである。平均粒子径が0.05μmより小さくても、0.50μmより大きくても遮光性及び光線反射率に劣り、0.50μmより大きいと、更に成形品表面に肌荒れを起こしたり、衝撃強度の低下を招くので不都合である。本発明における酸化チタンとしては、塩素法で製造された酸化チタンが好ましい。塩素法で製造された酸化チタンは、硫酸法で製造された酸化チタンに比べ、白色度の点で優れている。

【0015】酸化チタンの表面処理に用いられる化合物としては、アルミナ水和物及び/又はケイ酸水和物である。アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上の化合物で表面処理された酸化チタンは本発明におけ

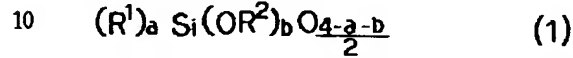
6

*において、粘度平均分子量1.5万~2.2万程度の比較的低い分子量のポリカーボネート樹脂を用いることにより、流動性に優れ、かつ機械的強度の低下のない難燃性樹脂組成物を得ることができる。本発明における

(B)オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサンとしては、下記の式(1)で示される組成の化合物が好ましい。

【0011】

【化4】



【0012】式中、R¹は、同一またはそれぞれ異なる炭素数1~24のアルキル基、R²は、同一またはそれぞれ異なる炭素数1~4のアルキル基であり、aは0.2~2.8、bは0.2~2.8であり、a+b=2.00~3.00である。本発明における(B)オリゴマー又は重合体のアルキルアルコキシシロキサンとしては、より好ましくは下記の式(2)で示される化合物である。

【0013】

【化5】

30※樹脂組成物に使用した場合、高温溶融混練時にポリカーボネート樹脂の分子量低下や変色を引き起こすことがないので好ましい。また、酸化チタンの結晶形態としては、ルチル形の酸化チタンであり、アナターゼのものに比べ、白色度、光線反射率及び耐光性の点で優れている。

【0016】本発明に使用される(B)アルキルアルコキシシロキサンと(C)酸化チタンの配合割合は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、(B)アルキルアルコキシシロキサンが0.001~5重量部であり、(C)酸化チタンが0.1~50重量部であって、且つ(C)酸化チタンに対する(B)アルキルアルコキシシロキサンの配合割合が1~10重量%である。酸化チタンの配合割合が0.1重量部より少ないと遮光性に劣り、50重量部を越えると衝撃強度の低下が大きく好ましくない。更に酸化チタンに対するアルキルアルコキシシロキサンの配合割合が1重量%より少ないと熱安定性改良効果が不充分であり、10重量%を越えると熱安定性改良効果が飽和するだけでそれ以上の効果がないばかりか衝撃強度等の機械的性質の低下が大きく好ましくない。

【0017】上記酸化チタンとアルキルアルコキシシロキサンは、そのままの状態ではポリカーボネート樹脂に配合することができる。また、酸化チタンをアルキルアルコキシシロキサンで表面処理した後、ポリカーボネート樹脂に配合することもできる。処理方法は湿式、乾式いずれの方法でよい。湿式の場合、アルキルアルコキシシランと低沸点溶剤の混合溶液に、酸化チタンを加え、攪拌後、溶剤を除去する。その後、更に100～300℃で熱処理しても良い。乾式の場合、酸化チタンとアルキルアルコキシシランをヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、V型タンブラーなどの混合機で混合するか、アルキルアルコキシシロキサン有機溶液を酸化チタンに噴霧して付着させる。その後、更に100～300℃で熱処理しても良い。

【0018】本発明における(D)ポリテトラフルオロエチレンは、フィブリル形成能を有するもので、具体的にはASTM規格で3タイプに分類されるものであり、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを配合することで、燃焼時の不滴下性を付与できる。かかるフィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレンの分子量としては、100万以上、好ましくは200万以上である。

【0019】本発明における(D)フィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレンの配合割合は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して0.01～1重量部であり、好ましくは、0.03～0.5重量部である。0.01重量部より少ないと、燃焼時の不滴下性を付与するのには不十分であり、また1重量部を越えるとポリカーボネート樹脂組成物の機械的性質を損なうばかりではなく、成形品表面の肌荒れ現象が見られるため好ましくない。

【0020】本発明における(E)ハロゲン系難燃剤としては、通常難燃剤として使用されるハロゲン系難燃剤であれば特に制限はない。好ましくは、芳香族臭素化合物、芳香族塩素化合物等が挙げられ、具体例としては、テトロプロモビスフェノールAのカーボネートオリゴマー、テトロプロモビスフェノールAとビスフェノールの共重合ポリカーボネート又はそのオリゴマー等の臭素化ビスフェノール類を用いたカーボネート重合体、デカブロモ-1,2-ジフェニルエタン、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、臭化ジフェニル、塩化トリフェニル、臭化ジフェニルエーテル、テトラクロロフタル酸テトラプロモ無水フタル酸、トリプロモフェノール、ジプロモアルキルジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、テトラプロモビスフェノールスルホン、テトラプロモビスフェノールエーテルなどを挙げることができる。

【0021】本発明で、難燃剤として用いることができ

る有機ハロゲン化合物の他の具体例としてモノクロロペンタプロモシクロヘキサン、ヘキサプロモシクロドデカン、パークロロペンタシクロドデカン、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等の脂肪族系、脂環族系ハロゲン化合物、さらには塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンテトラプロモブタン、トリス(β-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート等の脂肪族系ハロゲン化合物を挙げることができる。

【0022】本発明で、難燃剤として用いることができるものの具体例としては、更に、クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム等のハロゲン化芳香族スルホン酸塩、又は、パーフルオロブチルスルホン酸カリウム等のハロゲン化アルキルスルホン酸塩を挙げることができる。これらの難燃剤は単独で使用しても、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0023】(E)ハロゲン系難燃剤と(A)ポリカーボネート樹脂との本組成物中の含有量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(E)ハロゲン系難燃剤に含有されるハロゲン原子の合計量が1～15重量%である。特に(A)ポリカーボネート樹脂中にハロゲン原子を含まない態様が好ましい。ハロゲンの含有率が、1重量%未満のときは難燃性、特に消火性が不十分であり、15重量%を越えるときは難燃化効果が飽和するだけでそれ以上の効果がないばかりか、反対にポリカーボネート樹脂の優れた衝撃強度等の機械的性質が著しく損なわれるので好ましくない。

【0024】本発明における(F)熱可塑性エラストマーとしては、一般的にポリカーボネート樹脂組成物に配合されて、その機械的性質を改良し得るものであれば特に限定されないが、SBS、SEBSと呼ばれているスチレン-ブタジエン系トリブロック重合体とその水添物、SPS、SEPSと呼ばれているスチレン-イソプレン系トリブロック重合体とその水添物、TPOと呼ばれているオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系エラストマー、シリコン系ゴム、アクリレート系ゴム、シリコン系ゴム成分とアクリレート系ゴム成分とからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体等があげられる。これらの中で、複合ゴム系グラフト共重合体が、熱安定性、燃焼性、衝撃強度改良効果等の実用性能より好ましい。

【0025】複合ゴム系グラフト共重合体は、詳しくはポリオルガノシロキサンゴム成分10～90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分90～10重量%(両ゴム成分の合計量は100重量%)から構成され両ゴム成分が相互に絡み合い事実上分離できない構造を有し、且つその平均径が0.08～0.6μmである複合ゴムに、芳香族アルケニル化合物とシアン化ビニル

化合物がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体である。この複合ゴム系グラフト共重合体の製造においては、特開平1-230664等に記載の方法を用いることができる。このような複合ゴム系グラフト共重合体は、例えば三菱レイヨン(株)より、メタブレンSRK-200として商業的に入手可能である。

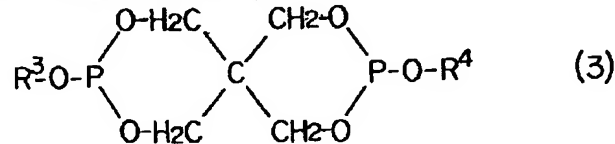
【0026】本発明における熱可塑性エラストマーの配合割合は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~6重量部である。0.1重量部より少ないときは成型品の物性、特に*

*衝撃強度の向上がみられず、他方10重量部より多いときは強度及び耐熱性が低下するので好ましくない。

【0027】本発明の樹脂組成物に必要に応じて配合されるオルガノフォスファイト化合物は、一般的に、ポリカーボネート樹脂組成物に配合されて、その熱安定性を改良し得るものであれば特に限定されないが、下記の式で表される化合物が好ましい。

【0028】

【化6】



【0029】式中、R³及びR⁴は、それぞれ、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20のシクロアルキル基、炭素数7~20のアルアルキル基、炭素数7~20のアルキルアリール基である。

【0030】所望により用いられるオルガノフォスファイト化合物の配合割合は、ポリカーボネート樹脂に対して0.005~1重量部である。0.005重量部より少ないときは、熱安定性改良効果がなく、1重量部を越えたとかえって熱安定性が低下するので好ましくない。

【0031】本発明の樹脂組成物は、上記各成分をタンブラー、V型ブレンダー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の如き混合機により混合して製造することができる。本発明の組成物の製造においては、各成分の混合方法、混合の順序は特に限定されるものではないが、最も好ましい方法、全成分をあらかじめタンブラー、V型ブレンダー等で混合し、押出機によって均一に溶融混合する方法であるが、成分の形状に応じてこれらの成分の中の2種又は3種の混合物に残りの成分を混合する方法を用いることも差し支えない。

【0032】更に、本発明の難燃性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、その効果が発現する量の種々の添加剤、例えば離型剤、紫外線吸収剤、染料、無機充填剤等が含まれていても差し支えない。このようにして得られた難燃性樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形等で容易に成形加工が可能である。またブロー成形、真空成形、ガスインジェクション成形等にも適用できる。よって、難燃性、機械的強度、遮光性及び光線反射率等に対して高度な性能が要求される電気部品等の幅広い用途に好適に使用できる。

【0033】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制限されるものではない。

【0034】尚、実施例と比較例に使用した原材料は次※50

※の通りである。

(A) ポリカーボネート樹脂には、粘度平均分子量18,000で、ビスフェノールAを出発原料としたポリカーボネート(商標;ユーピロン、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製(以下PCと略記))を使用した。

(B) オリゴマー又は重合体アルキルアルコキシシロキサンには、25℃での動粘度が70センチポイズであるポリメチルエトキシシロキサン(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)、以下S1と略記)を使用し、比較のため25℃での動粘度が20センチポイズであるポリメチル水素シロキサン(信越化学(株)製、商品名KF-99(以下S2と略記))、又はγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(東芝シリコン(株)製、商品名TSL8331(以下S3と略記))を使用した。

(C) 酸化チタンには、塩素法で製造され、平均粒子径0.28μmで、アルミナ水和物とケイ酸水和物で表面処理されたルチル形酸化チタン(石原産業(株)製、商品名タイベークCR90(以下CR90と略記))、又は塩素法で製造され、平均粒子径0.21μmで、アルミナ水和物で表面処理されたルチル形酸化チタン(石原産業(株)製、商品名タイベークCR60(以下CR60と略記))を使用した。比較のため硫酸法で製造され、平均粒子径0.3μmで、アルミナ水和物で表面処理された(堺化学(株)製、商品名SR-1(以下SR1と略記))を使用した。

【0035】(D) フィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレンには、ダイキン化学工業(株)製、商品名ポリフロンF-201(以下PTFEと略記)を使用した。

(E) ハロゲン系難燃剤には、テトラプロモビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマーである三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、商品名ユーピロンFR-53(ハロゲン含量59重量%、以下FR53と略記)を使用した。

(F) 熱可塑性エラストマーには、複合ゴム系グラフト共重合体である三菱レイヨン(株)製、商品名メタブレンSRK-200(以下RKSと略記)を使用した。オルガノフォスファイト化合物には、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスフォイト(旭電化製、商品名アデカスタブPEP-36(以下PEPと略記))を使用した。

【0036】また、実施例と比較例における試験方法は次の通りである。

アイゾット衝撃試験: ASTM D-256に基づき、10 3.2mm厚ノッチ付きアイゾット衝撃強度(kg・cm/cm)を測定した。

燃焼試験: UL規格94V-0の垂直燃焼試験を0.8mm厚の上記試験片を用いて実施した。

色相測定: 日本電色工業(株)製色差計、商品名Σ500により、上記2mm厚角板のL値、a値及びb値を測定した。

光線反射率測定: 日立製作所製分光光度計(積分球付属)、商品名U-3400により、上記2mm厚角板の550nmの波長における光線反射率(%)を測定し *20 【表1】

表-1

		試験1	試験2	試験3	試験4	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5	試験6
		(A) PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分重量部	(S1)	0.1	0.5	0.5	0.5	0.02	0.5	0.5	0.5		
	(S2)									0.5	
	(S3)										0.5
	(CR90)	5	5	15		5		15	15	15	15
	(CR60)				15						
	(SR1)						15				
	(D) PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
	(R) FR53	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(F) SR1	3	3	5	5	3	5	5		5	5
	PEP	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
アイゾット衝撃値		73	75	45	45	25	46	47	22	44	18
燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-2
色相	L値	95.74	95.87	96.23	96.19	94.62	95.42	96.30	96.42	96.33	94.97
	a値	0.13	0.10	0.11	0.09	-0.11	-0.02	0.13	0.15	0.14	-0.09
	b値	1.10	1.02	1.03	1.07	3.57	2.33	1.00	0.99	1.11	3.48
遮光率		91	92	95	95	85	89	95	94	95	85
光線反射率		0.8	0.8	0.2	0.2	0.7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤-性		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

【0039】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、成形時の熱安定性及び流動性に優れていると共に、難燃性、不滴※

*た。

全光線透過率測定: 遮光性評価のため、日本電色工業(株)製色差計、商品名Σ500により上記2mm厚角板の全光線透過率(%)を測定した。

シルバー発生観察: 上記2mm厚角板の表面を目視観察して、シルバーの発生の有無を判定した。

【0037】〔実施例1〜4及び比較例1〜6〕下記表-1記載の各成分を該表記載の配合割合で混合後、30mmφ2軸押出機(日本製鋼所(株)、商品名: TEX 30)を使用し、バレル温度280℃にて押し出してペレット化した。得られたペレットを120℃にて5時間乾燥した後、射出成形機(日本製鋼所(株)、商品名: J-50ED)を用いてシリンダー温度300℃、金型温度80℃にて、ASTM-D256規定の3.2mm厚アイゾット衝撃試験片、UL-94規格の127×12.7×0.8mmの燃焼試験片及び90×60×2mmの角板を成形した。これについて上述の試験方法で各種測定並びに目視観察を行った。結果を表-1に示す。

【0038】

【表1】

※下性、機械的強度、遮光性、光線反射率及び表面外観にも優れていることより、高度な性能が要求される電気部品等の幅広い用途に好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/00	L K P		C 0 8 L 51/00	L K P

(72)発明者 島岡 悟郎
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

L4 ANSWER 122 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 126:200275 CA

TI Flame-resistant **polycarbonate** compositions with good mechanical strength and fluidity

IN Oohayashi, Naoto; Watanabe, Tooru; Maruyama, Hiroyoshi

PA Mitsubishi Enjinieringu Purasu, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS **C08L069-00**; C08K005-04; C08L051-00; C08L027-18

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 09012859	A2	19970114	JP 1995-169590	19950705
AB	The title compns. comprise (A) 100 parts mixts. of 95-80% arom. polycarbonates and 5-20% halogen-contg. arom. polycarbonate oligomers, (B) 0.01-1.0 part fibrillated PTFE, and (C) 1-15 parts vinyl compd.-grafted composite rubbers of silicone rubbers and (meth)acrylic rubbers. Thus, a mixt. of Iupilon H 3000 90, Iupilon				
FR	34 10, Polyflon F 201L 0.03, and Metablen RK 200 (grafted composite rubber) 5 parts was pelletized, dried, and injection-molded to give a test piece showing UL-94 fire resistance rating				
	V-0, Izod impact strength 62 kg-cm/cm, and good moldability and appearance.				
ST	arom polycarbonate PTFE fireproofing agent; impact resistance rubber arom polycarbonate blend; bromobispehnol polycarbonate flame resistance				
IT	Polycarbonates , properties				
	RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (arom.; flame-resistant arom. polycarbonate compns. contg. halogen-contg. arom. polycarbonates , PTFE, and grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)				
IT	Fluoropolymers, properties				
	RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses) (fireproofing agents; flame-resistant arom. polycarbonate compns. contg. halogen-contg. arom. polycarbonates , PTFE, and grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)				
IT	Fire-resistant materials				
	Fireproofing agents				
	Impact-resistant materials				
	(flame-resistant arom. polycarbonate compns. contg. halogen-contg. arom. polycarbonates , PTFE, and grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)				
IT	Polymer blends				
	RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (flame-resistant arom. polycarbonate compns. contg. halogen-contg. arom. polycarbonates , PTFE, and grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)				
IT	Molded plastics, properties				
	RL: PRP (Properties)				
	(flame-resistant arom. polycarbonate compns. contg. halogen-contg. arom. polycarbonates , PTFE, and grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)				

- IT Synthetic polymeric fibers, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (tetrafluoroethylene; flame-resistant arom. **polycarbonate**
 compns. contg. halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and
 grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)
- IT Acrylic rubber
 Silicone rubber, properties
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (vinyl compd.-grafted; flame-resistant arom. **polycarbonate**
 compns. contg. halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and
 grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)
- IT 56262-45-4, Iupilon FR 53 71342-77-3, Phosgene-tetrabromobisphenol
 A-tribromophenol copolymer
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (Iupilon FR 53; flame-resistant arom. **polycarbonate** compns.
 contg. halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and grafted
 composite rubbers with good impact strength and fluidity)
- IT 9002-84-0, Polyflon F 201L
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (fireproofing agents; flame-resistant arom. **polycarbonate**
 compns. contg. halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and
 grafted composite rubbers with good impact strength and fluidity)
- IT 187758-37-8, **Metablen RK 200**
 RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (flame-resistant arom. **polycarbonate** compns. contg.
 halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and grafted
 composite rubbers with good impact strength and fluidity)
- IT 24936-68-3, Iupilon H 3000, properties 24936-68-3, Iupilon H 4000,
 properties 25971-63-5, Bisphenol A-phosgene copolymer 30583-65-4,
 Iupilon FR 34
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (flame-resistant arom. **polycarbonate** compns. contg.
 halogen-contg. arom. **polycarbonates**, PTFE, and grafted
 composite rubbers with good impact strength and fluidity)

L4 ANSWER 126 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 126:186927 CA
 TI Highly reflective aromatic **polycarbonate** compositions with good
 mechanical strength and moldings thereof
 IN Shimizu, Hisanaga
 PA Teijin Chemicals Ltd, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM **C08L069-00**
 ICS C08J005-00; C08K003-22; C08K005-02; C08K005-521; C08K009-06;
 G02B001-04; G02B005-08; **C08L069-00**; C08L051-08; C08L023-02;
 C08L027-18

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09012853 ✓	A2	19970114	JP 1995-159190	19950626
	JP 2002012757	A2	20020115	JP 2001-139856	19950626
	JP 2002060615	A2	20020226	JP 2001-139855	19950626
PRAI	JP 1995-159190	A3	19950626		

AB Title comps. comprise (A) 100 parts arom. **polycarbonates** contg.
 5-40% TiO₂, (B) 0.5-20 parts unsatd. carboxylic acid ester-C.gtoreq.3
 .alpha.-olefin copolymer rubbers and/or polyorganosiloxane/poly[alkyl
 (meth)acrylate] composite rubbers grafted with .gtoreq.2 vinyl
 comonomers,
 and optionally (C) 2-20 parts (vs. 100 parts A + B) fireproofing agents
 and 0-2 parts fibrillable PTFE. Moldings made of the comps. are also
 claimed. Thus, 100 parts a 90:10 mixt. of Panlite L 1225 and RTC 2
 (TiO₂)

was mixed with 3 parts **Metablen S 2001** and tri-Me
 phosphate, extruded, and injection-molded to obtain test pieces showing
 impact strength 50 kg-cm/cm, light reflection 93.5%, deflection temp.
 under load 134.degree., and UL-94 flammability rating V-2.

ST impact resistance arom **polycarbonate** rubber blend; reflective
polycarbonate compn titanium oxide; silicone acrylic composite
 rubber blend

IT Synthetic rubber, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (Et acrylate-ethylene, impact modifier; in highly reflective arom.
polycarbonate comps. with good mech. strength and moldings)

IT **Polycarbonates**, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
 engineered material use); USES (Uses)
 (arom.; highly reflective arom. **polycarbonate** comps. with
 good mech. strength and moldings)

IT Molded plastics, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
 engineered material use); USES (Uses)
 (highly reflective arom. **polycarbonate** comps. with good
 mech. strength and moldings)

IT Fireproofing agents
 (in highly reflective arom. **polycarbonate** comps. with good
 mech. strength and moldings)

IT Silicone rubber, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (vinyl-grafted interpenetrating networks with acrylic rubber; in
 highly

reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT Acrylic rubber
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (vinyl-grafted interpenetrating networks with silicone rubber; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 28774-93-8, Tetrabromobisphenol A **polycarbonate**, sru
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (Fire Guard FG 7000, fireproofing agents; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 13463-67-7, Titanium oxide, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fillers; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 115-86-6, Triphenylphosphate 9002-84-0, PTFE 27815-51-6, Tetrabromobisphenol A **polycarbonate** 40039-93-8, Pratherm EP 100 139189-30-3, PX 200
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fireproofing agents; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 24936-68-3, Panlite L 1225, properties 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic acid copolymer
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 149718-92-3, **Metablen S 2001**
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (impact modifiers; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT 9010-86-0, Nisseki Rexlon EEA-A 4250
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (rubber impact modifiers; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12853

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P		C 0 8 L 69/00	L P P
C 0 8 J 5/00	C F D		C 0 8 J 5/00	C F D
C 0 8 K 3/22	K K H		C 0 8 K 3/22	K K H
5/02	K K J		5/02	K K J
5/521	K K M		5/521	K K M
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-159190

(22)出願日 平成7年(1995)6月26日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 清水 久永

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝
人化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 芳香族ポリカーボネート樹脂に酸化チタンを配合する際、分子量低下を抑制し物性バランスのとれた高い反射性能を有する組成物。

【構成】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂95～60重量%、(B) 酸化チタン5～40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、(C) (C-1) ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、(C-2) 炭素数3以上の α -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとのオレフィン系共重合体より選ばれる少なくとも1種以上のゴム質重合体0.5～20重量部を配合する。さらに(D) 難燃剤2～20重量部及び(E) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0～2重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂95～60重量%、(B) 酸化チタン5～40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、(C) (C-1) ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、(C-2) 炭素数3以上の α -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとのオレフィン系共重合体より選ばれる少なくとも1種以上のゴム質重合体0.5～20重量部を配合してなる高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 (C) ゴム質重合体が、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体である請求項1記載の高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 酸化チタンが、アルキルアルコキシシラン及び/又は、アミノ系シランカップリング剤で処理された酸化チタンである請求項1又は2記載の高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 酸化チタンが、ポリオルガノ水素シロキサンで処理された酸化チタンである請求項3項記載の高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形された成形品。

【請求項6】 請求項1記載の高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し(D) 難燃剤2～20重量部及び(E) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0～2重量部を配合してなる難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 (D) 難燃剤が、ハロゲン系難燃剤及び/又は、リン酸エステル系難燃剤である請求項6記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】 (D) 難燃剤が、テトラプロモビスフェノールAを主体とするカーボネートオリゴマーである請求項7記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項9】 (C) ゴム質重合体が、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体である請求項7記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項10】 (B) 酸化チタンが、アルキルアルコ

キシシラン及び/又は、アミノ系シランカップリング剤で処理された酸化チタンである請求項6～9のいずれか1項記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項11】 酸化チタンが、ポリオルガノ水素シロキサンで処理された酸化チタンである請求項10記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項12】 請求項6～11のいずれか1項記載の難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関し、更に詳しくは、高い光反射特性、優れた機械的特性を有した、特に反射板用途に適した高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、難燃性を兼備した難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、及びそれらの成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より液晶表示盤やLED表示盤等の反射板としては樹脂成形品にメッキ加工及び塗装されたものが利用されてきた。しかしながら、樹脂成形品をメッキ加工及び塗装するには時間と費用を要するため、樹脂成形品自体が高い反射性を有し、メッキ加工・塗装を必要としない反射板材料が望まれていた。芳香族ポリカーボネート樹脂は機械的特性、寸法安定性、耐熱性等に優れているので液晶表示盤やLEDの表示盤等の反射板用途に適している。芳香族ポリカーボネート樹脂に反射性能を付与する方法として、酸化チタンを配合して白度を向上させ、光遮蔽性を付与して反射率を上げる方法が検討されている。しかし、酸化チタンの配合量が多くなると、酸化チタン表面に存在する化学的活性点が原因となって、加熱溶融条件下で芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量が低下し、機械的特性が低下すると同時に着色してしまう為に満足する反射板を提供するには到らなかった。また、製品の軽量化や軽薄化に伴い、芳香族ポリカーボネート樹脂反射板についても、より薄肉となり、且つ難燃性も要求されるようになってきた。

【0003】 上記問題点を解決する方法として、ポリカーボネート樹脂に酸化チタンを配合する際、ポリオルガノ水素シロキサンを添加する方法(特公昭63-26140)、アルミニウムの水和酸化物とポリオルガノシロキサンまたはアルカノールアミンとで表面処理された酸化チタンをポリカーボネート樹脂に添加する方法(特公昭60-3430)、また、特定のポリオルガノシロキサンで表面処理された酸化チタンをポリカーボネート樹脂に添加する方法(特開平4-202476)等が提案されている。しかしながら、いずれの方法も芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量低下をある程度抑制することは可能であるがまだ十分ではなく、機械的特性(特に衝

撃強度)を改善する事ができず、また反射板としての性能も不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い光反射特性及び優れた機械的特性を有した反射板用途に適する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、及び難燃性を兼備した難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、それらの成形品を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂と酸化チタンからなる樹脂組成物に、特定のゴム質重合体を配合する事により上記目的が達成されることを見だし、本発明を完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂95～60重量%、(B)酸化チタン5～40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、(C)(C-1)ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、(C-2)炭素数3以上の α -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとのオレフィン系共重合体より選ばれた少なくとも1種以上のゴム質重合体0.5～20重量部を配合してなることを特徴とする高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、上記高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し(D)難燃剤2～20重量部及び(E)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0～2重量部を配合してなる難燃性高反射性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、及びそれらの成形品に係わるものである。

【0006】本発明で使用される(A)芳香族ポリカーボネート樹脂(以下、A成分と称する。)は、二価フェノールより誘導される粘度平均分子量10,000～60,000、好ましくは15,000～30,000の芳香族ポリカーボネート樹脂であり、通常二価フェノールとカーボネート前駆体との溶液法又は溶融法で反応させて製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質として例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。

【0007】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所

定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0008】ここで使用する二価フェノールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕を対象とするが、その一部又は全部を他の二価フェノールで置換えてもよい。他の二価フェノールとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステル又はハロホルメート等があげられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート及びこれらの混合物である。芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当り、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。かくして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上混合しても差し支えない。

【0009】本発明で使用される(B)酸化チタン(以下、B成分と称する。)は、製造方法、結晶構造及び粒子径によって限定されるものではないが、塩素法により製造された酸化チタンであり、ルチル形の結晶構造をとるものがより好ましい。一般的に顔料用酸化チタンの粒子径は、0.1～0.4 μ mであるが、粒子径0.1 μ m未満のものでも構わない。これらの酸化チタンは一般的には、無機系表面処理剤(アルミナ及び/又はシリカ)で表面処理されている。これらの酸化チタンは更に有機系表面処理剤で処理されているものが好ましい。有機系表面処理剤としては、アルキルポリシロキサン、アルキルアリアルポリシロキサン、アルキルハイドロジェンポリシロキサンなどのシロキサン類やアルキルアルコキシラン、アミノ系シランカップリング剤等のオルガノシリコンが挙げられる。好ましい処理剤としては、メチルハイドロジェンポリシロキサンやメチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメト

キシラン等での表面処理が挙げられる。なお、表面処理剤中には、本発明を阻害しない程度の量で安定剤や分散剤等が含まれていてもよい。また、表面処理の方法としては、酸化チタンと表面処理剤を水又は有機溶剤中に分散させ湿式処理する方法あるいは、スーパーミキサー、ヘンシルミキサー等により乾式処理する方法あるいは、表面処理剤、酸化チタン、芳香族ポリカーボネート樹脂及びゴム質重合体を同時にV型ブレンダーで混合する方法や、同時に押出機中に投入し押出する方法も有効である。

【0010】本発明で使用される(A)芳香族ポリカーボネート樹脂と(B)酸化チタンの混合割合は、A成分が95~60重量%、B成分が5~40重量%、好ましくは、A成分が95~70重量%、B成分が5~30重量%である。B成分の割合が、5重量%未満では透過光量が多くなり、要求される高い反射率が得られない。また、40重量%を越えるとポリカーボネート樹脂の分子量低下や物性(特に衝撃強度)が低下する。

【0011】本発明で使用される(C)ゴム質重合体(以下、C成分と称する。)は、(C-1)ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体(以下、C-1成分と称する。)、(C-2)炭素数3以上の α -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとのオレフィン系共重合体(以下、C-2成分と称する。)より選ばれるゴム質重合体が挙げられる。

【0012】前記(C-1)複合ゴム系グラフト共重合体において、複合化ゴムの平均粒子径は0.08~0.6 μ mであることが好ましい。複合ゴムの平均粒子径が0.08 μ m未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、平均粒子径が0.6 μ mを超えると、得られる樹脂組成物の成形品の表面外観が悪化する。本発明において使用される複合ゴム系グラフト共重合体を得るには、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、等と、架橋剤及び/またはグラフト交叉剤を用いて乳化重合によりポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調整し、次にアルキル(メタ)アクリレート単量体、架橋剤及びグラフト交叉剤とをポリオルガノシロキサンゴムのラテックスに含浸させてから重合することによって得られる。ここで用いられるアルキル(メタ)アクリレート単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられるが、特にn-ブチルア

クリレートを用いることが好ましい。この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上組み合わせ用いられる。なかでも、特に好ましいものとしては、三菱レイヨン(株)よりメタブレンS-2001という商品名で市販されているものが挙げられる。

【0013】更に前記(C-2)オレフィン系共重合体における、炭素数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などがあげられる。また、不飽和カルボン酸エステルとは、炭素数3~8の不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのアルキルエステルであり、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸イソブチル等が挙げられ、好ましくはアクリル酸エチル又はメタクリル酸メチルが好ましい。なお、上記のオレフィン系共重合体は、マレイン酸、フマル酸あるいはこれらの酸の無水物又はエステルなどの不飽和ジカルボン酸又はその誘導体との三元共重合体であっても構わない。

【0014】C-1成分及びC-2成分はそれぞれ単独で、あるいは2者混合して使用しても構わないが、特に好ましいのはC-1成分の単独使用である。本発明におけるC成分の効果は、衝撃強度を向上させるのみでなく芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量低下を抑制する効果を有する。その効果は、C成分が芳香族ポリカーボネート樹脂と比較し酸化チタンとの親和性が高く、溶融混練時芳香族ポリカーボネート樹脂と酸化チタンとの接触面積を低下させていることに起因すると考えられる。

【0015】本発明に使用するC成分の配合割合はA成分及びB成分の合計量100重量部に対して、0.5~20重量部であり、好ましくは1~10重量部である。0.5重量部未満では機械的特性(特に衝撃強度)が不十分であり、また分子量低下抑制効果が不十分である。20重量部を越えると耐熱性・剛性が低下してしまう。

【0016】本発明で使用される(D)難燃剤(以下、D成分と称する。)としては、本発明の効果の範囲で燃焼性を向上させる効果のあるものであれば特に制限はないが、好ましくは、ハロゲン系難燃剤及び/又は、リン酸エステル系難燃剤から選ばれるものである。ハロゲン

系難燃剤としては、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート樹脂、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニルエーテル、ハロゲン化ポリフェニルチオエーテル等があげられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート樹脂、ブロム化ポリスチレン樹脂、ブロム化架橋ポリスチレン樹脂、ブロム化ビスフェノールシアヌレート樹脂、
 10 ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物（テトラブロムビスフェノールA、そのオリゴマーなど）である。またリン酸エステル系難燃剤としては、リン酸エステル或いはオリゴマー状のリン酸エステルを使用することができる。それらリン酸エステルは、アルコール或いはフェノール化合物と、オキシ塩化リン或いは五塩化リンの如きリン化合物との反応によって得られたリン酸エステルが挙げられ、この際フェノール化合物として1個のフェノール化合物と共に、
 20 2個のフェノール化合物（例えばレゾルシン、ハイドロキノ、ジフェノール化合物）を使用すると、オリゴマー状のリン酸エステルが得られる。リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシコクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェートなどの非ハロゲンリン酸エステル、
 30 トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、ビス（2，3ジブロモプロピル）2，3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート、ビス（クロロプロピル）モノオクチルホスフェートなど含ハロゲンリン酸エステルなどが挙げられる。

【0017】特に好ましい難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールAを主体とするカーボネートオリゴマーが挙げられ、例えばテトラブロモビスフェノールAのカーボネートオリゴマー及びテトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAとの共重合ポリカーボネートオリゴマー等が挙げられる。
 40

【0018】本発明で使用される（E）ポリテトラフルオロエチレン（以下、E成分と称する。）は、フィブリル形成能を有するものでASTM規格でタイプ3に分類されているものである。フィブリル形成能を有しないものでは本発明の目的が達成されない。上記のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば三井・デュボンフロケミカル（株）よりテフロン6Jとして、あるいはダイキン工業（株）よりポリフロンTFEF-201Lとして市販されており、容易に入手で
 50

きる。

【0019】本発明に使用するD成分の配合割合はA成分、B成分及びC成分の合計100重量部に対して、2～20重量部であり、好ましくは、3～15重量部である。2重量未満では十分な難燃効果が発現せず、20重量部を越えると耐熱性・機械的強度が低下してしまう。

【0020】また、本発明に使用するE成分の配合割合はA成分、B成分及びC成分の合計100重量部に対して、0～2重量部である。E成分は目的とする難燃レベルによって配合割合が異なり、添加量が増加するに従い難燃レベルは向上する傾向にある。しかし、2重量部を越えると難燃レベルの大きな向上は見られず、成形品外観の悪化・機械的強度の低下が起こるので、2重量部以下での使用が好ましい。

【0021】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、上記各成分を混合することにより製造される。例えば各成分をV型ブレンダー、リボンミキサー又はタンブラー等に投入して均一に混合した後、一軸又は二軸の通常の押出機等で溶融混練し、冷却した後ベレット状に切断する。このとき、酸化チタン等の充填剤や他の成分の一部を押出機の途中から添加してもよい。また、成分の一部を予め混合、混練した後、更に残りの成分を添加し押出してもよい。

【0022】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でポリエステル、ポリアミド、ABS、ポリフェニレンエーテル等の他の樹脂、また例えばタルク、マイカ、ガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー（繊維状酸化チタン、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等）等の強化剤を配合することも可能である。本発明の樹脂組成物には必要に応じてその効果が発現する量の種々の添加剤、例えば、安定剤として亜燐酸エステル系、燐酸エステル系等、酸化防止剤としてヒンダーフェノール系化合物等、またポリカプロラクトン等の流動性改質剤、その他離型剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料料等が含まれても差し支えない。

【0023】かくして得られた樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形等の方法で容易に成形可能であり、またブロー成形、真空成形等にも適用でき、電子電気・OAの液晶バックライト反射板の材料として最適である。

【0024】

【実施例】以下に実施例をあげて更に説明する。なお、実施例中の部は重量部であり、各特性値の測定は下記の方法により求めた。

【0025】（a）試験片及び見本板の作成：射出成形機〔住友重機械工業（株）製SG-150U〕によりシリンドー温度280℃、金型温度80℃で見本板・衝撃強度及び荷重たわみ温度測定用試験片・燃焼試験片を成形した。衝撃強度及び荷重たわみ温度測定用試験片・燃焼試験片は成形後23℃、50%RHの条件下で48時

間状態調整した後測定に供した。

【0026】(b) 粘度平均分子量：粘度平均分子量(M_v)は、塩化メチレンに20℃で試料0.7gを1dlに溶解した溶液から求めた比粘度 η_{sp} を下記式に挿入して求めた。

$$[\eta]_{sp}/C = [\eta] + 0.45 [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

但し C=0.7

(c) 衝撃強度：ASTM D256に従い、厚さ1/8"試験片のアイゾット・ノッチ付き衝撃強度を測定した(kgf・cm/cm)

(d) 荷重たわみ温度：JIS K7207に従い、荷重18.5kgf/cm²で測定した。

【0028】(e) 光線反射率：マクベス社製のカラーアイMS2020PLUSにより厚さ2mmの見本板を使用し、波長450~800nmにおける最も低い反射率の値で評価した。92%以上になるものを合格とした。

【0029】(f) 燃焼試験：5"×1/2"×1/2"のUL規格94-V燃焼試験片を使用し、UL規格94-Vプラスチック燃焼試験法により評価した。

【0030】[実施例1~15及び比較例1~7] 芳香族ポリカーボネート樹脂(A成分)を120℃で5時間乾燥した後、これに酸化チタン(B成分)、ゴム質重合体(C成分)、及び各種難燃剤(D成分)とフィブリル化ポリテトラフルオロエチレン(E成分)を表1記載の量及びリン系安定剤(トリメチルフォスフェート：大八化学工業(株)製TMP)を表1、3、5記載の量100重量部に対し、0.05重量部を添加してブレンダーにより混合した後、ペント式二軸押出機〔日本製鋼所(株)製 TEX30XSS T〕によりシリンダー温度280℃で脱気しながら押出してペレット化した。得られたペレットを120℃の熱風循環式乾燥機により6時間乾燥した後、試験片及び見本板を作成した。評価結果を表2、4、6に示す。

【0031】なお、表1、3、5記載の各成分を示す記号は以下の通りである。

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂(A成分)
ビスフェノールA型ポリカーボネート：バンライトレー1225；帝人化成(株)製、粘度平均分子量22,500(以下PCと称す)

(B) 酸化チタン(B成分)

①酸化チタン：RTC-2；タイオキサイド社製、結晶系＝ルチル、製造法＝塩素法、主要処理剤＝アルミナ・シリカ・ジメチルポリシロキサン(以下Ti-1と称す)

②酸化チタン：CR-60；石原産業(株)製、結晶系＝ルチル、製造法＝塩素法、主要処理剤＝アルミナ(以

下Ti-2と称す)

③酸化チタン：CR-93；石原産業(株)製、結晶系＝ルチル、製造法＝塩素法、主要処理剤＝アルミナ・シリカ(以下Ti-3と称す)

④酸化チタン：PC-2；石原産業(株)製、結晶系＝ルチル、製造法＝塩素法、主要処理剤＝アルミナ・シリカ・メチルハイドロジェンポリシロキサン(以下Ti-4と称す)

(C) ゴム質重合体(C成分)

①ポリオルガノシロキサン成分及びポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム系グラフト共重合体：メタブレンS2001；三菱レーヨン(株)製(以下S剤と称す)

②エチレン-エチルアクリレート共重合体：レクスロンA4250；日本石油化学工業(株)製(以下EEAと称す)

③ブタジエン-アルキルアクリレート-アルキルメタアクリレート共重合体：EXL-2602；呉羽化学工業(株)製(以下MBSと称す)

④ポリエチレン樹脂；ハイゼックス2100JP；三井石油化学工業(株)製(以下PEと称す)

(D) 難燃剤(D成分)

①テトラプロモビスフェノールAポリカーボネートオリゴマー：ファイヤーガードFG-7000；帝人化成(株)製(以下FR-1と称する)

②ブロム化エポキシ樹脂：ブラサームEP-100；大日本インキ(株)製(以下FR-2と称す)

③トリフェニルフォスフェート：TPP；大八化学工業(株)製(以下FR-3と称す)

④オリゴマー状のリン酸エステル：PX-200；大八化学工業(株)製(以下FR-4と称す)

(E) ポリテトラフルオロエチレン(E成分)

フィブリル化ポリテトラフルオロエチレン：ポリフロンTFE F-201L；ダイキン工業(株)製(以下PTFEと称す)

(F) ガラス繊維

チョップドガラスファイバー：ECS03T-511/P；日本電気硝子(株)製、直径13μm、長さ3mm(以下GFと称す)

(G) 珪素化合物

①メチルトリメトキシシラン：KBM-13；信越化学工業(株)製(以下Si①と称す)

②N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン：KBM-603；信越化学工業(株)製(以下Si②と称す)

【0032】

【表1】

11

12

	樹 脂 組 成						
	A成分 PC	B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して			
				ゴム質重合体		珪素化合物	
	量(%)	種 類	量(%)	種 類	量(部)	種 類	量(部)
実施例1	90	Ti-1	10	S剤	3	-	-
2	90	Ti-2	10	S剤	3	-	-
3	90	Ti-3	10	S剤	3	-	-
4	90	Ti-8	10	S剤	3	Si①/Si②	0.2/0.2
5	90	Ti-4	10	S剤	3	-	-
6	90	Ti-4	10	EEA	3	-	-
7	90	Ti-4	10	S剤/EEA	2/2	-	-
8	75	Ti-4	25	S剤	5	-	-
比較例1	90	Ti-4	10	-	-	-	-
2	90	Ti-4	10	MBS	3	-	-
3	90	Ti-4	10	PE	3	-	-
4	50	Ti-4	50	S剤	10	-	-
5	90	Ti-4	10	S剤	0.2	-	-
6	90	Ti-4	10	S剤	30	-	-

【0033】

20【表2】

	特 性						
	粘度平均分子量 (Mv)		衝撃強度 (kgf-cm/cm)	光線反射率 (%)	反射率 判定	荷重たわみ 温度 (℃)	UL94 燃焼性 (1/24)
	11-1	見本板					
実施例1	22,000	21,500	50	93.5	○	134	V-2
2	21,500	21,000	45	92.7	○	134	V-2
3	21,700	21,200	45	93.0	○	134	V-2
4	22,000	21,400	52	93.4	○	135	V-2
5	22,200	21,700	54	93.7	○	135	V-2
6	21,800	21,200	45	93.6	○	133	V-2
7	22,300	21,800	52	93.6	○	132	V-2
8	21,800	21,000	45	93.6	○	130	V-2
比較例1	20,500	19,200	9	90.8	×	132	V-2
2	21,200	19,800	35	90.2	×	133	V-2
3	21,000	19,200	15	93.1	○	131	Not V
4	19,200	17,800	8	91.2	×	123	Not V
5	20,800	18,900	11	91.0	×	133	V-2
6	22,000	21,200	55	93.6	○	104	Not V

【0034】

※ ※【表3】

13

14

	樹 脂 組 成							
	A成分 PC	B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して		A+B+C成分 100重量部に対して		
				ゴム 質重合体		難燃剤		PTFE
量(%)	種 類	量(%)	種 類	量(部)	種 類	量(部)	量(部)	
実施例 9	90	Ti-4	11	S剤	4. 0	FR-1	10	-
10	90	Ti-4	11	S剤	3. 5	FR-1	5	0. 4
11	90	Ti-4	11	S剤	3. 5	FR-2	5	0. 4
12	90	Ti-4	11	S剤	3. 5	FR-3	5	0. 4
13	90	Ti-4	11	S剤	3. 5	FR-1/3	3/3	0. 4
14	90	Ti-4	11	S剤	3. 5	FR-4	6	0. 4

【0035】

* * 【表4】

	特 性						
	粘度平均分子量 (M_v)		衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	光線反射率 (%)	反射率 判 定	荷重たわみ 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	UL94 燃焼性 ($1/24^{\circ}$)
	γ -but	見本板					
実施例 9	19,500	19,000	38	93.0	○	133	V-0
10	21,000	20,700	48	93.4	○	133	V-0
11	21,500	20,800	40	92.8	○	134	V-0
12	20,600	20,300	42	93.0	○	127	V-0
13	20,800	20,600	45	93.1	○	122	V-0
14	20,800	20,400	44	93.2	○	118	V-0

【0036】

※ ※ 【表5】

	樹脂組成					
	A成分 PC	B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して		A+B+C成分 100重量部に対して
				ゴム 質重合体		ガラス繊維
				種類	量(部)	量(部)
実施例 15	90	Ti-4	12	S剤	4.0	30
比較例 7	90	Ti-4	11	—	—	30

【0037】

★ ★ 【表6】

	特 性				
	粘度平均分子量 (Mv)		衝撃強度 (kgf-cm/cm)	光線反射率 (%)	荷重たわみ 温 度 (℃)
	γ-ブト	見本板			
実施例 15	21,500	20,800	13	90.5	146
比較例 7	19,800	18,000	8	85.4	143

【0038】表より明らかなように全実施例においては衝撃強度、光線反射率及び耐熱性のいずれも十分に満足でき、押出時・成形時の分子量低下も小さい。また、難燃剤及びPTFEを添加したものについては、高度な難燃性能を有している。しかるに比較例1、4、5では衝撃☆

☆ 衝撃強度、光線反射率のいずれも悪く、また分子量低下も大きい。比較例2では光線反射率が悪く、比較例3では衝撃強度が低いという問題点がある。また、比較例6では耐熱性が低いという問題点がある。更に、ガラス繊維が添加された系においても、同様の傾向が見られる。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、製造が容易で優れた機械的特性を有し且つ黄変による反射性能の低下がなく、

更に優れた熱安定性を有する、特に反射板用途に適したポリカーボネート樹脂組成物を提供することが可能になり、その奏する工業的效果は格別なものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 9/06	K K P		C 08 K 9/06	K K P
G 02 B 1/04			G 02 B 1/04	
			5/08	
//(C 08 L 69/00				
51:08				
23:02				
27:18)				

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-012853**

(43)Date of publication of application : **14.01.1997**

(51)Int. Cl.

C08L 69/00
C08J 5/00
C08K 3/22
C08K 5/02
C08K 5/521
C08K 9/06
G02B 1/04
G02B 5/08
// (C08L 69/00
C08L 51:08
C08L 23:02
C08L 27:18)

(21)Application number : **07-159190**

(71)Applicant : **TEIJIN CHEM LTD**

(22)Date of filing : **26.06.1995**

(72)Inventor : **SHIMIZU HISANAGA**

(54) HIGHLY REFLECTIVE AROMATIC POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ITEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the decrease in mol.wt. of an arom. polycarbonate resin in compounding it with titanium oxide and to thereby obtain a highly reflective resin compsn. having well balanced physical properties.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin compsn. comprising 95-60wt.% arom. polycarbonate and 5-40wt.% titanium oxide is compounded with 0.5-20 pts.wt. rubbery polymer which comprises at least either a composite-rubber-based graft copolymer formed by grafting at least one vinyl monomer onto a composite rubber having a structure contg. a polyorganosiloxane rubber component and a polyalkyl (meth)acrylate rubber component inseparably entangled with each other or an olefin copolymer formed from a 3C or higher α-olefin and an unsatd. carboxylic ester and is further compounded with 2-20 pts.wt. flame retardant and 0-2 pts.wt. polytetrafluoroethylene having a fibril-forming capability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) As opposed to 95 - 60 % of the weight of aromatic polycarbonate resin, and the resin constituent 100 weight section which consists of 5 - 40 % of the weight of (B) titanium oxide (C) (C-1) The compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure which became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated, (C-2) The high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent which comes to blend at least one or more sorts of gum polymers 0.5 chosen from the olefin system copolymer of a three or more-carbon number alpha olefin and an unsaturation carboxylate - 20 weight sections.

[Claim 2] (C) The high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent according to claim 1 which is the compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure to which the gum polymer became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated.

[Claim 3] (B) The according to claim 1 or 2 high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent it is [constituent] titanium oxide by which titanium oxide was processed by alkyl alkoxysilane and/or the amino ** silane coupling agent.

[Claim 4] The high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent given in claim 3 term given titanium oxide is titanium oxide processed by the polyorgano hydrogen siloxane.

[Claim 5] Mold goods fabricated from the high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent of a claim 1-4 given in any 1 term.

[Claim 6] The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent which comes to blend the polytetrafluoroethylene 0 which has the (D) flame retarder 2 - 20 weight sections, and (E) fibril organization potency to the high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent 100 weight section according to claim 1 - 2 weight sections.

[Claim 7] (D) The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent according to claim 6 whose flame retarders are a halogen system flame retarder and/or a phosphoric ester system flame retarder.

[Claim 8] (D) The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent according to claim 7 whose flame retarder is the carbonate oligomer which makes tetrabromobisphenol A a subject.

[Claim 9] (C) The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent according to claim 7 which is the compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure to which the gum polymer became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated.

[Claim 10] (B) The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent of the claim 6-9 it is [claim] titanium oxide by which titanium oxide was processed by alkyl alkoxysilane and/or the amino ** silane coupling agent given in any 1 term.

[Claim 11] The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent according to claim 10 whose titanium oxide is titanium oxide processed by the polyorgano hydrogen siloxane.

[Claim 12] Mold goods fabricated from the fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent of a claim 6-11 given in any 1 term.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent suitable for especially the reflecting plate use with the still more detailed high light reflex property and the outstanding mechanical property, the fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituents which had fire retardancy, and those mold goods about an aromatic polycarbonate resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] As reflecting plates, such as the liquid crystal display board and a Light Emitting Diode indicator panel, what was painted [which were painted and was plating-processed] is conventionally used for resin mold goods. However, in order to require time and costs for plating-processing it and painting resin mold goods, the resin mold goods itself have high reflection nature, and reflecting plate material which does not need plating processing and paint was desired. Since aromatic polycarbonate resin is excellent in a mechanical property, dimensional stability, thermal resistance, etc., it is suitable for reflecting plate uses, such as the liquid crystal display board and an indicator panel of Light Emitting Diode. As a method of giving a reflective performance to aromatic polycarbonate resin, titanium oxide is blended, white degree is raised, and the method of giving optical cover nature and gathering a reflection factor is examined. However, it did not come to offer the reflecting plate satisfied in order to color at the same time the chemical active spot which exists in a titanium oxide front face will become a cause, the molecular weight of aromatic polycarbonate resin will fall under heating melting conditions and a mechanical property will fall, if the loadings of titanium oxide increase. Moreover, a light-gage next door and fire retardancy have also come to be required more also about an aromatic polycarbonate resin reflecting plate with lightweight-izing and insincere-izing of a product. [0003] How to add a polyorgano hydrogen siloxane as a method of solving the above-mentioned trouble, in case titanium oxide is blended with polycarbonate resin (JP,63-26140,B), The method (JP,60-3430,B) of adding the titanium oxide by which surface treatment was carried out by the hydration oxide, polyorganosiloxane, or alkanolamine of aluminum to polycarbonate resin, the method (JP,4-202476,A) of adding the titanium oxide by which surface treatment was carried out by the specific polyorganosiloxane to polycarbonate resin, etc. are proposed. However, although it was possible, still it was not enough, and that any method suppresses the molecular weight fall of aromatic polycarbonate resin to some extent has not improved a mechanical property (especially impact strength), and it was inadequate. [of the performance as a reflecting plate]

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the aromatic polycarbonate resin constituent suitable for a reflecting plate use with the high light reflex property and the outstanding mechanical property and the fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituents which had fire retardancy, and those mold goods. As a result of repeating examination wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, by blending a specific gum polymer with the resin constituent which consists of aromatic polycarbonate resin and titanium oxide, this invention person found out that the above-mentioned purpose was attained, and completed this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As opposed to the resin constituent 100 weight section which this invention becomes from (A) aromatic polycarbonate resin 95 - 5 - 40 % of the weight of (B) titanium oxide 60% of the weight (C) (C-1) The compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure which became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated, The high reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent which blends at least one or more sorts of gum polymers 0.5 chosen from the olefin system copolymer of a three or more-carbon number alpha olefin and an unsaturation carboxylate - 20 weight sections, and is characterized by the bird clapper, (C-2) The fire-resistant quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent which comes to blend the polytetrafluoroethylene 0 which has the (D) flame retarder 2 - 20 weight sections, and (E) fibril organization potency to the above-mentioned quantity reflection nature aromatic polycarbonate resin constituent 100 weight section - 2 weight sections, And it is involved in those mold goods.

[0006] the viscosity average molecular weights 10,000-60,000 to which (A) aromatic polycarbonate resin (A component is called hereafter.) used by this invention is guided from dihydric phenol -- it is aromatic polycarbonate resin of 15,000-30,000 preferably, and it is made to usually react by the solution method or scorification of dihydric phenol and a carbonate precursor, and is

manufactured Next, a means fundamental about these manufacture methods is explained briefly. At the reaction which uses a phosgene as a carbonate precursor, it usually reacts to the bottom of existence of an acid binder and a solvent. As an acid binder, amine compounds, such as alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, or a pyridine, are used. Halogenated hydrocarbons, such as a methylene chloride and a chlorobenzene, are used as a solvent. Moreover, catalysts, such as a tertiary amine or quaternary ammonium salt, can also be used because of reaction promotion. In that case, reaction temperature is usually 0-40 degrees C, and reaction time is several minutes - 5 hours.

[0007] The ester exchange reaction using a carbonic acid diester as a carbonate precursor is agitated heating the aromatic dihydroxy component of a bottom of inert gas atmosphere predetermined rate with a carbonic acid diester, and is performed by the method of making the alcohol or phenols to generate distilling. Although reaction temperature changes with boiling points of the alcohol to generate or phenols etc., it is usually the range of 120-300 degrees C. A reaction completes a reaction, making the alcohol or phenols which makes reduced pressure and is generated from the first stage distill. Moreover, in order to promote a reaction, the catalyst usually used for an ester exchange reaction can also be used. As a carbonic acid diester used for the aforementioned ester exchange reaction, diphenyl carbonate, dinaphthyl carbonate, screw (diphenyl) carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dibutyl carbonate, etc. are mentioned, for example. Diphenyl carbonate is [especially among these] desirable.

[0008] As dihydric phenol used here, although aimed at 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane [common-name bisphenol A], you may replace the part or all by other dihydric phenols. As other dihydric phenols, screw (4-hydroxyphenyl) methane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. are raised, for example. Moreover, as a carbonate precursor, carbonyl halide, carbonyl ester, or halo formate is raised, and they are specifically the dihaloformate and such mixture of a phosgene, diphenyl carbonate, and a dihydric phenol. The catalyst for promoting a suitable molecular weight modifier, a branching agent, and a reaction etc. can be used in manufacturing aromatic polycarbonate resin. It does not interfere, even if two or more sorts of aromatic polycarbonate resin obtained in this way is mixed.

[0009] Although (B) titanium oxide (B component is called hereafter.) used by this invention is not limited by the manufacture method, the crystal structure, and the particle diameter, it is titanium oxide manufactured by the chlorine method, and what takes the crystal structure of a rutile form is more desirable. Generally, although the particle diameter of the titanium oxide for pigments is 0.1-0.4 micrometers, the thing of less than 0.1 micrometers of particle diameters is sufficient as it. Generally surface treatment of these titanium oxide is carried out by inorganic system coupling agent (an alumina and/or silica). As for these titanium oxide, what is further processed by organic system coupling agent is desirable. As organic coupling agent, ORGANO silicon, such as siloxanes, such as an alkyl polysiloxane, an alkyl aryl polysiloxane, and an alkyl hydrogen polysiloxane, and alkyl alkoxysilane, an amino ** silane coupling agent, is mentioned. As a desirable processing agent, the surface treatment in methyl hydrogen polysiloxane, methyl trimethoxysilane, a trimethyl methoxy silane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc. is mentioned. In addition, in coupling agent, the stabilizer, the dispersant, etc. may be contained in the amount of the grade which does not check this invention. Moreover, the method of mixing simultaneously the method of carrying out dry type processing by the method of distributing in water or the organic solvent and carrying out the wet process of titanium oxide and the coupling agent as the method of surface treatment, or the super mixer, the HENSHIRU mixer, etc. or coupling agent, titanium oxide, aromatic polycarbonate resin, and a gum polymer with a V type blender and the method of supplying in an extruder simultaneously and carrying out extrusion are also effective.

[0010] For B component, A component is [A component / B component of the mixed rate of (A) aromatic polycarbonate resin and (B) titanium oxide used by this invention] 5 - 30 % of the weight 95 to 70% of the weight preferably five to 40% of the weight 95 to 60% of the weight. Comparatively, at less than 5 % of the weight, the amount of transmitted lights increases and the high reflection factor of B component demanded is not obtained. Moreover, if 40 % of the weight is exceeded, a molecular weight fall and physical properties (especially impact strength) of polycarbonate resin will fall.

[0011] (C) gum polymer used by this invention (C component is called hereafter.) (C-1) The compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to the compound rubber which has the structure which became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated (hereafter) C-1 component is called The olefin system copolymer of a three or more carbon numbers (C-2) alpha olefin and an unsaturation carboxylate (C-2 component is called hereafter.) The gum polymer chosen is mentioned.

[0012] As for the mean particle diameter of composite-ized rubber, in the aforementioned (C-1) compound rubber system graft copolymer, it is desirable that it is 0.08-0.6 micrometers. If the shock resistance of the resin constituent with which the mean particle diameter of compound rubber is obtained by less than 0.08 micrometers falls and a mean particle diameter exceeds 0.6 micrometers, the surface appearance of the mold goods of the resin constituent obtained will get worse. Since an emulsion polymerization adjusts the latex of polyorganosiloxane rubber using various kinds of annular ORGANO siloxanes, for example, hexa methyl cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, etc. and the cross linking agents and/or the graft decussation agents more than 3 member rings and an alkyl (meta) acrylate monomer, a cross linking agent, and a graft decussation agent are first infiltrated into the latex of polyorganosiloxane rubber next in order to obtain the compound rubber system graft copolymer used in this invention, it is obtained by carrying out a polymerization. As an alkyl (meta) acrylate monomer used here, although alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and hexyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate, is mentioned, it is desirable to

use especially n-butyl acrylate. as a vinyl system monomer which carries out graft polymerization to this compound rubber, acrylic esters, such as methacrylic esters, such as vinylcyanide compounds, such as aromatic vinyl compounds, such as styrene and an alpha methyl styrene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, methyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate, etc. are mentioned, and these are independent -- or two or more sorts are combined and it is used What is especially marketed with a tradename called the meta-brain trust S-2001 from Mitsubishi Rayon Co., Ltd. as a desirable thing is mentioned.

[0013] Furthermore, as a three or more-carbon number alpha olefin in the aforementioned (C-2) olefin system copolymer, a propylene, butene-1, a hexene -1, decene -1, the 4-methylbutene -1, 4-methyl ** NTEN -1, etc. are raised. Moreover, unsaturation carboxylates are alkyl ester, such as the unsaturated carboxylic acid of carbon numbers 3-8, for example, an acrylic acid, and a methacrylic acid, as an example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, an acrylic-acid n-propyl, an acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, a methacrylic-acid n-propyl, a methacrylic-acid isopropyl, methacrylic-acid n-butyl, a methacrylic-acid isobutyl, etc. are mentioned, and an ethyl acrylate or a methyl methacrylate is preferably desirable. In addition, the above-mentioned olefin system copolymers may be unsaturation dicarboxylic acids, such as an anhydride of a maleic acid, fumaric acids, or these acids, or ester, or a ternary polymerization object with the derivative.

[0014] C-1 component and C-2 component are independent, respectively, or although two persons may use it, mixing, especially a desirable thing is independent use of C-1 component. The effect of C component in this invention has the effect which it not only raises an impact strength, but suppresses the molecular weight fall of aromatic polycarbonate resin. It is thought that C component has high compatibility with titanium oxide as compared with aromatic polycarbonate resin, and the effect originates in reducing the touch area of aromatic polycarbonate resin and titanium oxide at the time of melting kneading.

[0015] The blending ratio of coal of C component used for this invention is 0.5 - 20 weight section to the total quantity 100 weight section of an A ***** B component, and is 1 - 10 weight section preferably. The mechanical property (especially impact strength) of under the 0.5 weight section is inadequate, and, as for molecular weight fall depressor effect, it is inadequate. If 20 weight sections are exceeded, thermal resistance and rigidity will fall.

[0016] Although there will be especially no limit if there is an effect which raises flammability in the range of the effect of this invention as a (D) flame retarder (D component is called hereafter.) used by this invention, it is preferably chosen out of a halogen system flame retarder and/or a phosphoric ester system flame retarder. As a halogen system flame retarder, an aromatic halogenated compound and halogenation epoxy resin, Halogenation polycarbonate resin, a halogenated-aromatics vinyl system polymer, A halogenation SHIANU rate resin, a halogenation polyphenyl ether, a halogenation polyphenyl thioether, etc. are raised. Preferably Deca BUROMO diphenyloxide, a bromine-ized bisphenol system epoxy resin, A bromine-ized bisphenol system phenoxy resin, bromine-ized bisphenol system polycarbonate resin, Bromine-ized polystyrene resin, bromine-ized bridge formation polystyrene resin, a bromine-ized bisphenol SHIANU rate resin, They are a bromine-ized polyphenylene oxide, PORIJI bromine phenylene oxide, and a deca BUROMO diphenyloxide bisphenol condensate (tetrapod bromine bisphenol A, its oligomer, etc.). Moreover, as a phosphoric ester system flame retarder, phosphoric ester or oligomer-like phosphoric ester can be used. If a divalent phenolic compound (for example, a resorcinol, hydroquinone, a diphenol compound) is used for these phosphoric ester with a univalent phenolic compound as a phenolic compound in this case by mentioning the phosphoric ester obtained by the reaction of alcohol or a phenolic compound, and the phosphorus compounds like phosphorus oxychloride or a phosphorus pentachloride, oligomer-like phosphoric ester will be obtained. As an example of a phosphoric ester system flame retarder, trimethyl phosphate, Triethyl phosphate, tributyl phosphate, trioctylphosphate, TORIBUTOKISHIKO chill phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, Non-halogen phosphoric ester, such as cresyl diphenyl phosphate and octyl diphenyl phosphate, Tris (chloro ethyl) phosphate, tris (dichloro propyl) phosphate, ** halogen phosphoric ester, such as a screw (2, 3 dibromopropyl) 2, 3-dichloro propyl phosphate, tris (2, 3-dibromopropyl) phosphate, and screw (chloropropyl) monochrome octyl phosphate, etc. is mentioned.

[0017] Especially, as a desirable flame retarder, the carbonate oligomer which makes tetrabromobisphenol A a subject is mentioned, for example, the carbonate oligomer of tetrabromobisphenol A, the copolymerization polycarbonate oligomer of tetrabromobisphenol A and bisphenol A, etc. are mentioned.

[0018] The (E) polytetrafluoroethylene (E component is called hereafter.) used by this invention has fibril organization potency, and is classified into Type 3 according to ASTM specification. The purpose of this invention is not attained in what does not have fibril organization potency. From Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Inc., the polytetrafluoroethylene which has the above-mentioned fibril organization potency is marketed as poly chlorofluocarbon TFEF-201L from Daikin Industries, LTD. as Teflon 6J, and can come to hand easily.

[0019] The blending ratio of coal of D component used for this invention is 2 - 20 weight section to a total of 100 weights sections of A component, B component, and C component, and is 3 - 15 weight section preferably. Fire-resistant effect sufficient in under the amount of duplex is not discovered, and if 20 weight sections are exceeded, thermal resistance and a mechanical strength will fall.

[0020] Moreover, the blending ratio of coal of E component used for this invention is 0 - 2 weight section to a total of 100 weights sections of A component, B component, and C component. Fire-resistant level tends to improve as the blending ratio of coal differs and an addition increases E component with the fire-resistant level made into the purpose. However, since the big improvement in fire-resistant level will not be found but the fall of the aggravation and the mechanical strength of mold-goods appearance will take place if 2 weight sections are exceeded, the use below 2 weight sections is desirable.

[0021] The aromatic polycarbonate resin constituent of this invention is manufactured by mixing each above-mentioned component. For example, after carrying out melting kneading and cooling with the usual extruder of 1 after supplying each component to a V type blender, a ribbon mixer, or a tumbler and mixing uniformly shaft, or two shafts etc., it cuts in the shape of a pellet. At this time, you may add a part of bulking agents, such as titanium oxide, and other components from the middle of an extruder. Moreover, after mixing and kneading a part of component beforehand, you may add and extrude the further remaining components.

[0022] It is also possible to blend reinforcements, such as other resins, such as polyester, a polyamide, ABS, and a polyphenylene ether, and talc, a mica, a glass fiber, a carbon fiber, and whiskers (a fibrous titanium oxide and potassium-titanate whisker, boric-acid aluminum whisker, etc.), with the constituent of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention. Even if fluid modifiers, such as the poly caprolactone, other release agents and ultraviolet ray absorbents, such as a HINDA phenol system compound, an antistatic agent, a stain pigment, etc. are contained as antioxidants, such as a phosphite system and a phosphoric-ester system, as the various additives of the amount which the effect discovers if needed, for example, a stabilizer, it does not interfere with the resin constituent of this invention.

[0023] The resin constituent obtained in this way can be easily fabricated by methods, such as extrusion molding, injection molding, and compression molding, and can be applied to blow molding, a vacuum forming, etc., and is the optimal as a material of the liquid crystal back light reflecting plate of the electronic electrical and electric equipment and OA.

[0024]

[Example] An example is raised to below and it explains to it further. In addition, the section in an example is the weight section and asked for measurement of each weighted solidity by the following method.

[0025] (a) Creation of a test piece and a sample board : the sample board, the impact strength, and the test piece and the piece of a combustion test for load deflection thermometries were fabricated at 280 degrees C of cylinder temperatures, and 80 degrees C of die temperatures with the injection molding machine [SG[by Sumitomo Heavy Industries, Ltd.]-150U]. Measurement was presented with them after the impact strength, and the test piece and the piece of a combustion test for load deflection thermometries carried out state adjustment under 23 degrees C, and 50% conditions of RH after fabrication for 48 hours.

[0026] (b) Viscosity average molecular weight : at 20 degrees C, the viscosity average molecular weight (Mv) inserted in the following formula specific viscosity η_{sp} who asked for 0.7g of samples from the solution which dissolved in 1dl, and asked the methylene chloride for him.

[0027] $\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45[\eta]^2 C$ $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} Mv^{0.83}$ -- however -- $C = 0.7$ (c) impact-strength: -- ASTM ((kgf-cm/cm)d) which measured the impact strength with the Izod notch of a test piece 1/8" in thickness according to D256 load deflection temperature: -- JIS K7207 -- following -- load 18.5 kgf/cm² It measured.

[0028] (e) Beam-of-light reflection factor : the sample board with a thickness of 2mm was used by Macbeth color eye MS2020PLUS, and the value of the lowest reflection factor in the wavelength of 450-800nm estimated. What becomes 92% or more was considered as success.

[0029] (f) Combustion test : x1/5"2" x1 / 24" piece of a UL 94-V combustion test was used, and the UL 94-V plastics methods of testing for combustion estimated.

[0030] After drying examples 1-15 and [examples 1-7 of comparison] aromatic polycarbonate resin (A component) at 120 degrees C for 5 hours, To this, titanium oxide (B component), a gum polymer (C component), And Tables 1 and 3 and the amount 100 weight section of five publications are received [polytetrafluoroethylene / fibrillation / (E component) / various flame retarders (D component) and] in an amount and the Lynn system stabilizer (trimethyl phosphate : TMP made from Large 8 Chemical industries) given in Table 1. The 0.05 weight section is added and it is a blender. It extruded and pelletized, deaerating at 280 degrees C of cylinder temperatures by the vent formula twin screw extruder [TEXby the Japan Steel Works, Ltd.30XSST], after mixing. After drying the obtained pellet by the 120-degree C hot blast circulation type dryer for 6 hours, the test piece and the sample board were created. An evaluation result is shown in Tables 2, 4, and 6.

[0031] In addition, Tables 1 and 3 and the sign which shows each component of five publications are as follows.

(A) Aromatic polycarbonate resin (A component)

Bisphenol A type polycarbonate: Made in panlight L-1225; Teijin Chemicals, a viscosity average molecular weight 22,500 (Following PC is called)

(B) Titanium oxide (B component)

** Titanium oxide : RTC-2; tie oxide company make, a crystal system = rutile, a manufacturing method = chlorine method, main processing agent = alumina silica dimethylpolysiloxane (Ti-1 is called below)

** Titanium oxide : CR-60; Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, a crystal system = rutile, a manufacturing method = chlorine method, a main processing agent = alumina (Ti-2 are called below)

** Titanium oxide : CR-93; Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, a crystal system = rutile, a manufacturing method = chlorine method, a main processing agent = alumina silica (Ti-3 are called below)

** Titanium oxide : P C-2; the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, a crystal system = rutile, a manufacturing method = chlorine method, main processing agent = alumina silica methyl hydrogen polysiloxane (Ti-4 are called below)

(C) Gum polymer (C component)

** The compound rubber system graft copolymer in which the polyorganosiloxane component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component have the mutual invasion network structure : the product made from meta-brain.trust S2001; Mitsubishi Rayon (S agent is called below)

** Ethylene-ethyl acrylate copolymer : the product made from recreation SURON A4250; Nippon Oil Chemical industry (Following EEA is called)

** Butadiene-alkyl acrylate-alkylmetaacrylate copolymer : EXL-2602; Kureha Chemical Industry Co., Ltd. make (Following MBS is called)

** Polyethylene resin; high ZEKKUSU 2100JP; Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make (Following PE is called)

(D) Flame retarder (D component)

** Tetrabromobisphenol A polycarbonate oligomer : made in fire guard FG-7000; Teijin Chemicals (FR-1 is called below)

** Bromine-ized epoxy resin : plastic therm EP-100; Dainippon Ink make (FR-2 are called below)

** Triphenyl phosphate : the product made from TPP; Large 8 Chemical industries (FR-3 are called below)

** Oligomer-like phosphoric ester : P X-200; product made from Large 8 Chemical industries (FR-4 are called below)

(E) Polytetrafluoroethylene (E component)

Fibrillation polytetrafluoroethylene: Poly chlorofluocarbon TFE F-201L; Daikin Industries, LTD. make (Following PTFE is called)

(F) Glass fiber chopped glass fiber : ECS03T-511/P; Nippon Electric Glass Co., Ltd. make, the diameter of 13 micrometers, a length of 3mm (Following GF is called)

(G) Silicon compound ** methyl trimetoxysilane : KBM-13; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make (Si** is called below)

** N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane : KBM-603; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make (Si** is called below)

[0032]

[Table 1]

	樹脂組成						
	A成分 PC		B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して		
					ゴム質重合体		珪素化合物
	量(%)	種類	量(%)	種類	量(部)	種類	量(部)
実施例1	90	Ti-1	10	S剤	3	-	-
2	90	Ti-2	10	S剤	3	-	-
3	90	Ti-3	10	S剤	3	-	-
4	90	Ti-3	10	S剤	3	Si①/Si②	0.2/0.2
5	90	Ti-4	10	S剤	3	-	-
6	90	Ti-4	10	EEA	3	-	-
7	90	Ti-4	10	S剤/EEA	2/2	-	-
8	75	Ti-4	25	S剤	5	-	-
比較例1	90	Ti-4	10	-	-	-	-
2	90	Ti-4	10	MBS	3	-	-
3	90	Ti-4	10	PE	3	-	-
4	50	Ti-4	50	S剤	10	-	-
5	90	Ti-4	10	S剤	0.2	-	-
6	90	Ti-4	10	S剤	30	-	-

[0033]

[Table 2]

	特 性						
	粘度平均分子量 (Mv)		衝撃強度 (kgf·cm/cm)	光線反射率 (%)	反射率 判 定	荷重たわみ 温 度 (℃)	UL94 燃焼分類 (1/24")
	γ-ブチ	見本板					
実施例 1	22,000	21,500	50	93.5	○	134	V-2
2	21,500	21,000	45	92.7	○	134	V-2
3	21,700	21,200	45	93.0	○	134	V-2
4	22,000	21,400	52	93.4	○	135	V-2
5	22,200	21,700	54	93.7	○	135	V-2
6	21,800	21,200	45	93.6	○	133	V-2
7	22,300	21,600	52	93.6	○	132	V-2
8	21,800	21,000	45	93.6	○	130	V-2
比較例 1	20,500	19,200	9	90.8	×	132	V-2
2	21,200	19,600	35	90.2	×	133	V-2
3	21,000	19,200	15	93.1	○	131	Not V
4	19,200	17,800	6	91.2	×	123	Not V
5	20,800	18,900	11	91.0	×	133	V-2
6	22,000	21,200	55	93.6	○	104	Not V

[0034]

[Table 3]

	樹 脂 組 成							
	A成分 PC	B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して		A+B+C成分 100重量部に対して		PTFE
				ゴム 質重合体		難燃剤		
		量(%)	種 類	量(%)	種 類	量(部)	種 類	
実施例 9	90	Ti-4	11	S剤	4.0	FR-1	10	-
10	90	Ti-4	11	S剤	3.5	FR-1	5	0.4
11	90	Ti-4	11	S剤	3.5	FR-2	5	0.4
12	90	Ti-4	11	S剤	3.5	FR-3	5	0.4
13	90	Ti-4	11	S剤	3.5	FR-1/3	3/3	0.4
14	90	Ti-4	11	S剤	3.5	FR-4	6	0.4

[0035]

[Table 4]

	特 性						
	粘度平均分子量 (Mv)		衝撃強度 (kgf·cm/cm)	光線反射率 (%)	反射率 判 定	荷重たわみ 温 度 (℃)	UL94 燃焼分類 (1/24")
	γ-ブチ	見本板					
実施例 9	19,500	19,000	38	93.0	○	133	V-0
10	21,000	20,700	48	93.4	○	133	V-0
11	21,500	20,800	40	92.8	○	134	V-0
12	20,600	20,300	42	93.0	○	127	V-0
13	20,800	20,600	45	93.1	○	122	V-0
14	20,800	20,400	44	93.2	○	118	V-0

[0036]

[Table 5]

	樹脂組成					
	A成分 PC	B成分 酸化チタン		A+B成分 100重量部に対して		A+B+C成分 100重量部に対して
				ゴム 重量割合		ガラス繊維
		量(%)	種類	量(%)	種類	量(部)
実施例 15	90	Ti-4	12	S剤	4.0	30
比較例 7	90	Ti-4	11	—	—	30

[0037]

[Table 6]

	特 性				
	粘度平均分子量 (Mv)		衝撃強度 (kgf·cm/cm)	光線反射率 (%)	荷重たわみ 温度 (℃)
	1'レト	見本板			
実施例 15	21,500	20,800	13	90.5	146
比較例 7	19,800	18,000	8	85.4	143

[0038] In all examples, an impact strength, a beam-of-light reflection factor, and heat-resistant all can fully be satisfied so that more clearly than a table, and the molecular weight fall at the time of - fabrication is also small at the time of extrusion. Moreover, about what added a flame retarder and PTFE, it has the fire-resistant advanced performance. However, in the examples 1, 4, and 5 of comparison, both an impact strength and a beam-of-light reflection factor are bad, and a molecular weight fall is also large. In the example 2 of comparison, a beam-of-light reflection factor is bad, and there is a trouble of a low in an impact strength in the example 3 of comparison. Moreover, in the example 6 of comparison, there is a trouble of a low in thermal resistance. Furthermore, the same inclination is seen also in the system by which the glass fiber was added.

[0039]

[Effect of the Invention] It becomes possible to offer the polycarbonate resin constituent suitable for especially the reflecting plate use which has the mechanical property which was easy to manufacture and was excellent, and there is no reflective performance degradation by yellowing, and has the further excellent thermal stability according to this invention, and the industrial effect which does so is exceptional.

[Translation done.]

L4 ANSWER 129 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 126:132247 CA
 TI Fire-resistant resin compositions containing **polycarbonates**,
 styrene-based polymers, and phosphorus compounds with good impact
 resistance
 IN Watanabe, Atsushi; Higano, Masanori; Nakajima, Masaki
 PA Denki Kagaku Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L025-12
 ICS C08K005-49; C08L027-12; C08L033-18; C08L051-04; C08L061-06;
C08L069-00; C08L083-04
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 39
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08319387	A2	19961203	JP 1995-126393	19950525
AB	The compns. contain (A) polycarbonates , (B) styrene (I)-based resins contg. copolymers (B-1) [wt.-av. mol. wt. (Mw) 180,000-450,000 and/or relative viscosity (.eta.r) 1.7-2.5 (in MEK at 30.degree. and 0.01 g/mL)], obtained by copolymn. of arom. vinyl compds. and vinyl cyanides and graft copolymers (B-2), obtained by grafting vinyl compds. onto rubbery polymers, and (C) P compds. Panlite L 1250 (polycarbonate) (70 parts), 15 parts of 75:25 I-acrylonitrile (II) copolymer (Mw 403,000, .eta.r 2.32), 15 parts of a graft copolymer, obtained by graft polymn. of 60% of 70:30 I-II mixt. with 40% polybutadiene rubber, and 16 parts Ph3PO4 were meld kneaded, pelletized, and injection molded to give test pieces showing fire resistance rating V-0 and notched Izod impact strength (width 3.2 mm) 91 kg-cm/cm.				
ST	polycarbonate styrene polymer phosphorus flame resistance; impact resistance polycarbonate ABS blend				
IT	Fireproofing agents Impact-resistant materials (fire-resistant resin compns. contg. polycarbonates , styrene-based polymers, and P compds. with good impact resistance)				
IT	Acrylic rubber Fluoropolymers, properties Phenolic resins, properties Polycarbonates , properties Polysiloxanes, properties Silicone rubber, properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (fire-resistant resin compns. contg. polycarbonates , styrene-based polymers, and P compds. with good impact resistance)				
IT	Polymer blends RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (fire-resistant resin compns. contg. polycarbonates , styrene-based polymers, and P compds. with good impact resistance)				
IT	115-86-6, Triphenyl phosphate 57583-54-7, CR 733S RL: MOA (Modifier or additive use); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (fire-resistant resin compns. contg. polycarbonates , styrene-based polymers, and P compds. with good impact resistance)				

. IT 9002-84-0, Teflon 6J 9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer
24936-68-3, Panlite L 1250, properties 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic
acid copolymer 26316-43-8, N-Phenylmaleimide-styrene copolymer
31900-57-9D, Dimethylsilanediol homopolymer, trimethylsilyl-terminated
42557-10-8, SH 200 95877-36-4, Maleic anhydride-N-phenylmaleimide-
styrene copolymer 106677-58-1, Acrylonitrile-butadiene-styrene graft
copolymer 149718-92-3, **Metablen S 2001**
176669-91-3, MEH 7800 178965-58-7

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
engineered material use); USES (Uses)

(fire-resistant resin compns. contg. **polycarbonates**,
styrene-based polymers, and P compds. with good impact resistance)

L4 ANSWER 133 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 126:32323 CA
 TI Blends of **polycarbonates** and (meth)acrylic resins with good weather and cold impact resistance
 IN Saito, Akihiro; Myake, Hiroshi
 PA GE Plastics Japan Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM **C08L069-00**
 ICS **C08L069-00**; C08K005-00; C08L033-06; C08L051-08; C08L067-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08269314	A2	19961015	JP 1995-101668	19950404
AB	Title blends, having heat resistance and moldability, and useful for automobile parts, elec. or electronic device housing, and building materials, etc., comprise 100 parts mixts. of 1-99 parts polycarbonates and/or polyester- polycarbonates and 99-1 parts (meth)acrylic resins, and 0.5-50 parts siloxane and alkyl (meth)acrylate polymer composite rubbers grafted by vinyl monomers.				

Thus,
 a blend of Lexan (a bisphenol A **polycarbonate**) 65, Sumipex LG (PMMA) 20, **Metablen S 2001** (Me methacrylate-Bu acrylate-dimethylsiloxane graft copolymer) 15, and UV 5411 (UV absorber) 0.5 part was injection molded to give test pieces showing Izod impact strength 50 kg-cm/cm at -30.degree., and discoloration prevention under 1000-h exposure to sunshine weatherometer.

ST **polycarbonate** acrylic resin blend; siloxane acrylic rubber graft polymer; methyl methacrylate siloxane graft polymer; butyl acrylate siloxane graft polymer; cold impact resistance **polycarbonate** blend; weather resistance **polycarbonate** blend

IT Polysiloxanes, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (graft polymers; **polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT Impact-resistant materials
 (**polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT Acrylic polymers, properties
Polycarbonates, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (**polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT Polymer blends
 RL: PRP (Properties)
 (**polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT Polyesters, properties
 Polyesters, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (**polycarbonate**; **polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT **Polycarbonates**, properties
Polycarbonates, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)

(polyester-; **polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT 149718-92-3, **Metablen S 2001** 171188-19-5, Butyl acrylate-dimethylsilanediol-methyl methacrylate graft copolymer
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(**polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

IT 9011-14-7, Sumipex LG 24936-68-3, Poly[oxycarbonyloxy-1,4-phenylene(1-methylethylidene)-1,4-phenylene], properties 25971-63-5, Bisphenol A-phosgene copolymer
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
(**polycarbonate**-(meth)acrylic resin blends with good weather and cold impact resistance)

L4 ANSWER 137 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
AN 125:12389 CA
TI Halogen-free fire-resistant **polycarbonate** compositions
IN Higano, Masanori; Watanabe, Atsushi; Myata, Yoshiaki
PA Denki Kagaku Kogyo Kk, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K005-49; C08K005-54; C08L061-04

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08034916	A2	19960206	JP 1994-169601	19940721
AB	The compns. comprise (A) polycarbonate -contg. thermoplastic resins, (B) P compds., (C) Si-contg. compds., and (D) phenol polymers. Thus, Panlite K 1300W (polycarbonate) 50, AS-W (AS resin) 41, Metablen S 2001 (silicone-acrylic elastomer graft copolymer) 9, (PhO)3PO 10, and MEH 7800 (novolak phenol aralkyl resin) 10 parts were blended, pelletized, and molded to give test pieces showing UL-94 fire resistance rating V-0 and burning time 3.5 s.				
ST	polycarbonate blend fireproof phosphate silicon novolak				
IT	Rubber, silicone, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (Trefil E 500; polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	Siloxanes and Silicones, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (Trefil R 910; polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	Fireproofing agents (polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	Polyoxyphenylenes RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	Plastics Polycarbonates , properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	Phenolic resins, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (aralkyl, polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (AS-W; polycarbonate -thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)				
IT	106677-58-1 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (GR-GT 14; polycarbonate -thermoplastic resin blends				

fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)

IT 176669-91-3, MEH 7800
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(MEH 7800; **polycarbonate**-thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)

IT 115-86-6, Triphenyl phosphate 24979-70-2, Maruka Lyncur M
160477-60-1,
YPX 100L
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(**polycarbonate**-thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)

IT 83046-86-0, Panlite K 1300W 149718-92-3, **Metablen S 2001**
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
(**polycarbonate**-thermoplastic resin blends fireproofed by phosphorus compds., silicon compds., and phenol polymers)

L4 ANSWER 140 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 124:88975 CA
 TI Fiber-reinforced thermoplastic polymer compositions with good dimensional stability and mechanical strength
 IN Takagi, Makoto
 PA Teijin Chemicals Ltd, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L069-00
 ICS C08K007-02
 ICI C08L069-00, C08L091-06, C08L023-00, C08L051-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 38, 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 07238213	A2	19950912	JP 1994-31323	19940301
	JP 2000302963	A2	20001031	JP 2000-106261	19940301
PRAI	JP 1994-31323	A3	19940301		

AB Title compns. comprise (A) 100 parts arom. **polycarbonates** contg. 1-60% fiber reinforcements with L/D .gtoreq.3, (B) 0.05-30 parts .gtoreq.1

compds. selected from olefin waxes and olefin polymers contg. carboxylic (anhydride) groups and (C) 0.5-30 parts composite rubbers contg. silicone rubbers and poly[alkyl (meth)acrylate] rubbers grafted with .gtoreq.1 vinyl monomers or mixts. of the composite rubber-contg. graft copolymers and vinyl copolymers. Thus, Panlite L 1225 contg. 15% ECS 03T511P (glass fiber) 100, Diacarna 30 0.5, and **Metablen S 2001** 8 parts were dry blended, melt kneaded, pelletized, and injection molded to give a test piece with Izod impact strength 36 kg-cm/cm and flexural modulus 43,100 kg/cm².

ST fiber reinforced **polycarbonate** impact resistance; dimensional stability **polycarbonate** fiber reinforced; acrylic siloxane rubber blend **polycarbonate**; carboxy polyolefin blend arom **polycarbonate**

IT Carbon fibers, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(Besfite HTA-C 6U; fiber-reinforced arom. **polycarbonate** -acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT Glass fibers, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(ECS 03T511P; fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT Paraffin waxes and Hydrocarbon waxes, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(carboxy group-contg.; fiber-reinforced arom. **polycarbonate** -acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT Impact-resistant materials

(fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact

resistance)

IT Plastics, reinforced
 RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT **Polycarbonates**, uses
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (arom., fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT Rubber, ethylene-propene
 RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (maleated, fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT 75284-98-9, Diacarna 30 149718-92-3, **Metablen S 2001**
 172672-43-4, Besfite MC-HTA-C 6US
 RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT 24936-68-3, Panlite L 1225, uses 25037-45-0, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane-carbonic acid copolymer
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

IT 9010-79-1
 RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (rubber, maleated, fiber-reinforced arom. **polycarbonate**-acrylic siloxane rubber graft copolymer blends with good dimensional stability and impact resistance)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238213

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPN			
C 0 8 K 7/02	KKN			
// (C 0 8 L 69/00				
91:06				
23:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-31323

(22) 出願日 平成6年(1994)3月1日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 高木 誠

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 繊維強化熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、優れた寸法精度と機械的特性を有し、特に強化繊維を含むにもかかわらず耐衝撃性の良好な繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 強化繊維を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物にカルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少なくとも一種の化合物とポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体との混合物とを配合してなる繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $L/D \geq 3$ の強化繊維を1～60重量%含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物100重量部にカルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少なくとも一種の化合物0.05～30重量部とポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体との混合物0.5～30重量部を配合してなる繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は繊維強化熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、剛性、寸法精度に優れ、且つ耐衝撃性に優れた繊維強化熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、優れたエンジニアリングプラスチックとして知られているが、耐熱性と剛性を更に向上させ、又成形収縮率と熱膨張係数を小さくするために繊維状充填材で強化したポリカーボネート樹脂組成物が上市され、精密部品をはじめとして幅広い分野で使用されている。しかしながら、繊維状充填材で強化されたポリカーボネート樹脂は非強化のポリカーボネート樹脂に比べて耐衝撃性が劣る問題点があり、特に薄肉筐体用成形品等においては十分な剛性と耐

衝撃性の両立が強く要望されている。

【0003】繊維強化ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性を改良するために種々の提案がなされている。例えば、ポリエチレン（特開昭57-94040号公報）或いはゴム成分（特公昭53-12946号公報）をブレンドする方法がある。しかしながらこれらの方法による耐衝撃性の改良効果は未だ十分とは言えずさらなる改良が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた寸法精度と機械的特性を有し特に耐衝撃性の良好な繊維強化熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、強化繊維を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスやオレフィン系重合体とポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとの特定の複合ゴム系グラフトポリマーを配合すると、上記目的にかなう繊維強化熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $L/D \geq 3$ の強化繊維を1～60重量%含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物100重量部にカルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少なくとも一種の化合物0.05～30重量部とポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体との混合物0.5～30重量部を配合してなる繊維強化熱可塑性樹脂組成物に係るものである。

【0007】本発明で使用する芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法で反応させて製造される。二価フェノールとしては、例えば2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン等があげられる。好ましい二価フェノールはビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカンであり、なかでもビスフェノールAが好ましい。

【0008】また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステル、ハロホルメート等があげられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記二価フェノールを単独で使用しても又は二種以上使用してもよい。また、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量があまりに低いと耐衝撃性が低下し、あまりに高いと成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000～50,000のものが好ましく、15,000～30,000のものが特に好ましい。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の二種以上を混合しても差し支えない。

【0009】本発明で使用する強化繊維は $L/D \geq 3$ （L：繊維長、D：繊維径）で一般に芳香族ポリカーボネート樹脂の強化に使用されるものであれば特に限定されるものではない。 L/D が3より小さいと機械的特性の向上効果が不十分であるため好ましくない。係る強化繊維として例えばチョップドガラスファイバー、ミルドガラスファイバー、炭素繊維、金属コート炭素繊維、金

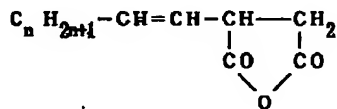
炭繊維、アラミド繊維や、ほう酸アルミニウムウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー等のウィスカー類が挙げられ、これらは二種以上併用することもできる。好ましい強化繊維はチョップドガラスファイバー、ミルドガラスファイバー、炭素繊維、金属コート炭素繊維であり、直径は3~30 μm のものが好ましく、繊維長は通常0.01~8mmの範囲にあるものを使用する。ウィスカーの直径は0.01~5 μm のものが好ましく、繊維長は1~100 μm である。

【0010】かかる強化繊維はシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等で表面処理あるいは表面酸化処理等が施されたものが好ましい。またオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等で集束処理されたものが好ましく、エポキシ系樹脂やウレタン系樹脂で集束処理されたものが特に好ましい。強化繊維の添加量は、あまりに少ないと補強効果が小さく、あまりに多くなると組成物の耐衝撃性の改良効果が得られなくなるので、芳香族ポリカーボネート樹脂と強化繊維の合計100重量%に対し、通常1~60重量%、好ましくは3~50重量%である。

【0011】本発明で使用するカルボン酸無水物グループ及び/又はカルボキシルグループを有する(以下単にカルボキシルグループを有すると略称する。)オレフィン系ワックスやオレフィン系重合体は、オレフィン系ワックス又はオレフィン系重合体を酸化処理または酸処理して得られるワックス又は重合体である。カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスの好ましい例としては下記式

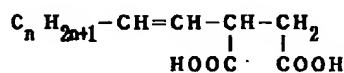
【0012】

【化1】



【0013】

【化2】



【0014】〔式中、nは12~20の整数である。〕のものがあげられる。カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスやオレフィン系重合体は二種以上併用してもよく、その配合量は芳香族ポリカーボネート樹脂と強化繊維の合計100重量部に対して0.05~30重量部、好ましくは0.1~15重量部である。配合量が0.05重量部未満では耐衝撃性の向上効果が小さく、30重量部を越えると押出し性及び成形品の機械的

強度、寸法安定性や、耐熱性が低下するようになるので好ましくない。

【0015】本発明で使用する複合ゴム系グラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体またはかかる複合ゴム系重合体とビニル系重合体との混合物である。

【0016】ここで使用する複合ゴムの粒子径があまりに小さいと得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下するようになり、あまりに大きいと得られる樹脂組成物の成形品の表面外観が悪化するようになるので、複合ゴムの平均粒子径は0.08~0.6 μm であることが好ましい。複合ゴム系グラフト共重合体を得るには、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等と架橋剤及び/又はグラフト交叉剤を使用して乳化重合によりポリオルガノシロキサングムのラテックスを調整し、次いでアルキル(メタ)アクリレート単量体、架橋剤及び/又はグラフト交叉剤をポリオルガノシロキサングムのラテックスに含浸させてから重合することによって得られる。

【0017】ここで使用するアルキル(メタ)アクリレート単量体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられ、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。

【0018】かかる複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル等があげられ、これらは単独で又は二種以上組合せて使用される。複合ゴム系グラフト共重合体における複合ゴムとビニル系単量体の割合は、グラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム30~95重量%及びビニル系単量体70~5重量%が好ましく、複合ゴム40~90重量%及びビニル系単量体60~10重量%が特に好ましい。ビニル系単量体が5重量%未満では樹脂組成物中での本グラフト共重合体の分散不良が生じ易く、また70重量%を越えると衝撃強度の改良効果が低下するようになるので好ましくない。

【0019】また、上記の複合ゴム系グラフト共重合体

とビニル系重合体との混合物を使用してもよく、その際、ビニル系重合体としては、上記のグラフト重合させるビニル系単量体と同様の芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる群より選ばれた一種以上の単量体70~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体、例えばエチレン、酢酸ビニル等を30~0重量%とを共重合して得られるものが用いられる。これらのビニル系単量体は二種以上を併用しても良い。このような複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系単量体との混合物の好ましいものとしては特開平1-230664号に記載の複合ゴム系グラフト共重合体又は該グラフト共重合体とビニル系単量体との混合物が挙げられる。なかでも好ましいものとして三菱レイヨン(株)よりメタブレンS-2001という商品名で市販されているものが挙げられる。

【0020】複合ゴム系グラフト共重合体の配合量は、前記芳香族ポリカーボネート樹脂と強化繊維との合計100重量部に対し0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部である。配合量が0.5重量部未満では耐衝撃性の向上効果が小さく、30重量部を越えると押出し性及び得られる成形品の機械的強度、寸法安定性及耐熱性が低下するようになるので好ましくない。

【0021】本発明の樹脂組成物には任意の添加剤、例えば難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、流動改質剤、着色剤、滑剤、発泡剤等を必要に応じてその有効発現量添加しても差し支えない。更に他の強化材や充填材、例えばガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、ワラストナイト、炭酸カルシウム、カーボンブラック、金属粉、金属フレーク等を併用することもできる。また他の熱可塑性樹脂や弾性体等を添加してもよい。

【0022】本発明の樹脂組成物を製造するには、任意の方法で行なうことができる。例えばタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機で混合して製造することができる。また、このようにして得られた樹脂組成物は既知の種々の方法、例えば射出成形法、押出成形法等により成形される。

【0023】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお評価は下記の方法により行なった。衝撃値：ASTM D-256(アイゾットノッチ付き、厚み3.2mm)により測定した。

曲げ弾性率：ASTM D-790により測定した。

【0024】【実施例1~8、比較例1~9】表1に示

すポリカーボネート樹脂、強化繊維及び添加剤を表1に示す割合でドライブレンドした後、スクリー径30mmのベント付一軸押出機[ナカタニ機械(株)製：VSK-30]により、シリンダー温度290℃で熔融混練し、ストランドカットによりペレットを得、得られたペレットを120℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した後、射出成形機[東芝機械(株)製：IS-150EN5Y]によりシリンダー温度300℃、金型温度100℃で衝撃試験片及び曲げ試験片を得た。評価結果を表1に示した。

【0025】表1における樹脂、繊維及び添加剤の記号は下記のものを示す。また、添加剤の添加量を示す重量部は樹脂と繊維の合計100重量部に対する割合を示す。

PC：ポリカーボネート樹脂[帝人化成(株)製バンライトL-1225]

GF：チョップドガラスファイバー[日本電気硝子(株)製ECS03T-511/P、直径13μm、長さ3mm]

CF：炭素繊維[東邦レーヨン(株)製ベスファイトHTA-C6-U、直径7μm、長さ6mm]

NiCF：ニッケルコート炭素繊維[東邦レーヨン(株)製ベスファイトMCHTA-C6-US(I)、直径7.5μm、長さ6mm]

W-1：カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス[三菱化成(株)製ダイヤカルナー30、酸価75mgKOH/g]

W-2：カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス[三井石油化学(株)ワックス酸処理タイプ2203A、酸価30mgKOH/g]

W-3：カルボキシルグループを有するオレフィン系重合体[エクソン化学(株)製エグゼロVA-1803、無水マレイン酸量0.65重量%]

W-4：カルボキシルグループを有しないオレフィン系ワックス[三井石油化学(株)製ハイワックス200P]

W-5：カルボキシルグループを有しないオレフィン系重合体[三井石油化学(株)製ハイゼックスパウダー2100JP]

R-1：複合ゴム系グラフト共重合体[三菱レイヨン(株)製メタブレンS-2001] R-2：MBS樹脂[鐘淵化学工業(株)製カネエースB-56]

R-3：アクリル系共重合体[呉羽化学工業(株)製HIA-15]

【0026】

【表1】

	組成物の各成分割合							評価結果	
	P C	繊維		添加剤		添加剤		衝撃値	曲げ 弾性率
	wt%	種類	量 wt%	種類	量 PHR	種類	量 PHR	kgf・cm /cm	kgf/cm ²
実施例 1	85	GF	15	W-1	0.5	R-1	8	36	43100
実施例 2	70	GF	30	W-1	0.5	R-1	8	18	68200
実施例 3	70	GF	30	W-3	10	R-1	8	23	65200
実施例 4	90	CF	10	W-1	0.5	R-1	8	19	70500
実施例 5	90	CF	10	W-2	0.5	R-1	8	18	70600
実施例 6	90	CF	10	W-1	0.5	R-1	13	22	68200
実施例 7	90	CF	10	W-3	10	R-1	2	21	67900
実施例 8	85	NiCF	15	W-1	0.5	R-1	8	18	70800
比較例 1	85	GF	15	—	0	—	0	11	44000
比較例 2	100	—	0	—	0	—	0	90	23000
比較例 3	70	CF	30	W-1	0.5	R-2	8	13	68300
比較例 4	70	CF	30	W-4	0.5	R-3	8	13	68200
比較例 5	70	GF	30	W-5	10	R-1	8	9	68500
比較例 6	90	CF	10	W-1	0.01	R-1	8	7	71000
比較例 7	90	CF	10	W-1	0.5	R-1	0.1	11	72100
比較例 8	90	CF	10	W-3	40	R-1	5	(混練不可)	
比較例 9	90	CF	10	W-1	0.5	R-1	40	(混練不可)	

【0027】

【発明の効果】本発明の組成物は、繊維強化芳香族ポリ
カーボネート樹脂のもつ優れた剛性、寸法精度を有し且*

*つ耐衝撃性に優れており、電気用品の筐体を始め幅広い
産業分野で好適であり、その奏する工業的効果は格別の
ものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 51:00)

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

Transl

L4 ANSWER 142 OF 154 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 124:10263 CA
 TI Fire-resistant aromatic **polycarbonate** resin compositions
 IN Nagasawa, Masafumi
 PA Teijin Chemicals Ltd, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM **C08L069-00**
 ICS C08K003-00; C08K005-521; C09K021-14
 ICI C08L069-00, C08L027-18, C08L051-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 07228764 ✓	A2	19950829	JP 1994-19260	19940216
	JP 2986672	B2	19991206		
AB	The title compns. with impact and fire resistance, fluidity, and rigidity comprise (A) 100 parts resin compns. comprising arom. polycarbonates with viscosity av. mol. wt. 15,000-26,000 88-96.9, phosphate fireproofing agents 3-10, and polytetrafluoroethylene with fibril formability 0.1-2%, (B) 5-50 parts flake inorg. fillers, and (C) 1-20 parts mixts. of complex rubber graft copolymers prep'd. by graft polymn. of .gtoreq.1 vinyl monomer and complex rubbers composed of polyorganosiloxane rubber components and alkyl (meth)acrylate rubber components which are entangled to each other and not separable. Thus,				
100	parts mixt. of L 1225 94.7, TPP 5.0, and Polyflon F 201L (polytetrafluoroethylene) 0.3% , 30 parts P 3 (talc), and 8 parts Metablen S 2001 were pelletized at 250.degree. and injection molded at 260.degree..				
ST	arom polycarbonate phosphate polytetrafluoroethylene fireproofing; organosiloxane polyalkyl acrylate rubber graft; impact fire resistance polycarbonate				
IT	Impact-resistant materials (impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Fireproofing agents (phosphate esters; impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Rubber, silicone, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (acrylic, viny-grafted, impact modifiers; impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Rubber, synthetic RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (acrylic-siloxane, viny-grafted, impact modifiers; impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Polycarbonates , properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (arom., impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Polymerization (graft, of vinyl compds. on acrylic silicone rubber, impact modifiers; impact-fire-resistant arom. polycarbonate compns.)				
IT	Vinyl compounds, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (graft polymers, with acrylic silicone rubber, impact modifiers;				

impact-fire-resistant arom. **polycarbonate** compns.)
IT. 14807-96-6, Talc, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(P 3, filler; impact-fire-resistant arom. **polycarbonate**
compns.)
IT 115-86-6, TPP
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fireproofing agents; impact-fire-resistant arom. **polycarbonate**
compns.)
IT 149718-92-3, **Metablen S 2001**
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(impact modifiers; impact-fire-resistant arom. **polycarbonate**
compns.)
IT 9002-84-0, Polytetrafluoroethylene
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(impact-fire-resistant arom. **polycarbonate** compns.)
IT 24936-68-3, L 1225, properties 25971-63-5, Bisphenol A-phosgene
copolymer
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
(impact-fire-resistant arom. **polycarbonate** compns.)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228764

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P			
C 0 8 K 3/00	K K H			
5/521	K K M			
C 0 9 K 21/14				
// (C 0 8 L 69/00				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-19260

(22) 出願日 平成6年(1994)2月16日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 長澤 雅史

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 高剛性、高流動、高い耐衝撃性を有し、自動車部品、OA機器部品、電子電気部品の成形材料に適した難燃性樹脂組成物を提供する。

【構成】 芳香族ポリカーボネート樹脂、リン酸エステル系の難燃剤およびフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンから成る樹脂組成物に対して、特定量の鱗片状の無機充填剤およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系重合体との混合物を配合してなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 粘度平均分子量15000～26000である芳香族ポリカーボネート樹脂88～96.9重量%、(B) リン酸エステル系の難燃剤3～10重量%および(C) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.1～2重量%から成る樹脂組成物100重量部に対して、(D) 鱗片状の無機充填剤5～50重量部および(E) ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体又は該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系重合体との混合物1～20重量部を配合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、ポリカーボネート樹脂にリン酸エステル系化合物および特定の無機充填剤と特定の衝撃改質剤を配合し、高剛性、高流動、高い耐衝撃性を得ることができる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、優れた機械特性、熱的性質を有しているため、工業的に自動車分野、OA機器分野、電子電気分野等に広く利用されている。一方、近年OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する樹脂材料の難燃化の要望が強く、これらの要望に応えるためにポリカーボネート樹脂の、難燃化の検討が数多くなされている。従来、ブロム系難燃剤の使用が一般的であったが、燃焼時の有害性物質の発生問題からブロム系化合物を含まない難燃化の検討が盛んになってきた。例えば、リン酸エステルとフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを併用する系などの検討がなされてきた。一方、OA機器、家電製品等において、軽薄短小の傾向は、益々強くなりそれに伴い材料の剛性も高いものが要求されるようになってきた。材料の剛性を上げるには、ガラス繊維、炭素繊維などの添加が一般的であるが、これら繊維状の強化剤を添加すると得られる成形品の外観が悪くなる欠点があり改良が求められていた。

【0003】本発明は、これら従来の問題点を解決するものでありその目的とするところは難燃性、剛性並びに耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、ブロム系化合物を含有しないか、或いはその含有量が少ない難燃剤によりポリカーボネート樹脂の優れた衝撃性を持続したまま難燃性を改善しかつ、剛性を高めていく為に鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、(A) 粘度平均分子量15000～26000である芳香族ポリカーボネート樹脂88～96.9重量%、(B) リン酸エステル系の難燃剤3～10重量%および(C) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.1～2重量%から成る樹脂組成物100重量部に対して、(D) 鱗片状の無機充填剤5～50重量部および(E) ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体または該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系重合体との混合物1～20重量部を配合してなる樹脂組成物である。

【0006】本発明において使用する(A) ポリカーボネート樹脂は、2価フェノールより誘導される粘度平均分子量15000～26000の芳香族ポリカーボネート樹脂であり、通常2価フェノールとカーボネート前駆体との溶液法あるいは熔融法で反応せしめて製造される。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記2価フェノールを単独または2種以上を使用することができる。また、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。かくして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。

【0007】本発明において使用する(B) リン酸エステル系の難燃剤とは、アルコールまたはフェノール類とリン酸化合物との反応により得られる反応生成物であるがフェノール類からのリン酸エステルが好ましい。本発明において用いられるリン酸エステルとしては、たとえばトリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェート(TCP)、TPPとTCPとの混合物、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、縮合リン酸エステルなどが挙げられるが、トリフェニルホスフェートが特に好ましい。

【0008】本発明に使用する(C)ポリテトラフルオロエチレンは、フィブリル形成能を有するものでASTM規格でタイプ3に分類されているもので、成形品中で網状に分散するものであり、フィブリル形成能を有しないものでは本発明の目的が達成されない。上記のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば三井・デュボンフロロケミカル(株)より、テフロン6Jとして、あるいはダイキン化学工業(株)よりポリフロンとして市販されており、容易に入手できる。

【0009】上記(A)～(C)成分の配合割合は、(A)成分88～96.9重量%(B)成分3～10重量%、(C)成分0.1～2重量%になる割合である。(A)成分の粘度平均分子量が15000未満では、機械的性質が低下するようになり、26000を越えると成形加工性が悪くなるので適当でない。更に、(B)成分が3重量%未満では十分な難燃性が得られず、10重量%を越えると機械的性質・熱的性質が著しく低下する。また、(C)成分が0.1重量%未満では燃焼時の溶融滴下防止効果が得られず、2重量%を越えると外観が悪くなる。

【0010】本発明に使用する(D)特定の無機充填剤とは、タルク、マイカ、ガラスフレーク等の鱗片状の無機充填剤である。配合割合は(A)、(B)、(C)成分の合計量100重量部に対して5～50重量部、好ましくは10～35重量部である。5重量部未満では剛性が不十分であり、50重量部を越えると機械的強度が低下する。また、鱗片状の無機充填剤以外、例えばガラス繊維、炭素繊維等の繊維状の無機充填剤を使用すると、剛性は得られるが外観の悪化、成形品の反りが発生するため好ましくない。

【0011】本発明に使用する(E)特定の衝撃改質剤とは、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体または該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系重合体との混合物である。複合ゴムの平均粒子径は0.08～0.6 μ mであることが好ましい。複合ゴムの平均粒子径が0.08 μ m未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、平均粒子径が0.6 μ mを超えると得られる樹脂組成物の成形品の表面外観が悪化する。本発明において使用される複合ゴム系グラフト共重合体を得るには、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、等と、架橋剤及び/またはグラフト交叉剤を用いて乳重合によりポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調整し、次にアルキル(メタ)アクリレート単量体、架橋剤及びグラフト交叉剤とをポリオルガノシロキサンゴムのラテック

スに含浸させてから重合することによって得られる。ここで用いられるアルキル(メタ)アクリレート単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられるが、特にn-ブチルアクリレートを用いることが好ましい。

10 【0012】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いられる。なかでも、特に好ましいものとしては、三菱レイヨン(株)よりメタブレンS-2001という商品名で市販されているものが挙げられる。配合割合は(A)、(B)、(C)成分の合計量100重量部に対して1～20重量部、好ましくは2～12重量部である。1重量部未満では衝撃改良が不十分であり満足するものが得られず、20重量部を越えると耐熱性、剛性、及び外観が低下する。

20 【0013】本発明の樹脂組成物は、上記各成分をタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押し出し機等の混合機により混合して製造する事が出来る。更に、本発明の目的を損なわない範囲でポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル等の他の樹脂、また、本発明の樹脂組成物には必要に応じてその効果が発現する量の種々の添加剤、例えば安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、染料等が含まれても差し支えない。例えば、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系の熱安定剤は特に好ましい。かくして得られた樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形等の方法で容易に成形可能であり、またブロー成形、真空成形等にも適用でき、UL94の難燃性が要求される電子電気・OAの外板用途の材料として最適である。

40 【0014】

【実施例】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明する。

【0015】[実施例1～5、比較例1～11]表1記載の各成分を表1記載の配合割合でV型ブレンダーで混合後、径30 ϕ のベント式二軸押し出し機[(株)日本製鋼所製TEX30XSST]により、シリンダー温度250℃でペレット化した。このペレットを100℃で5時間乾燥後、射出成形機[FANUC(株)製T-150D]でシリンダー温度260℃金型温度60℃で試

験片を作成し、下記の方法で評価を行った。

衝撃強さ：ASTM D-256に従って測定した。

剛性：ASTM D-790に従って測定した。

耐熱性：ASTM D-648に従って測定した。

燃焼性：UL規格94Vに従い燃焼試験を実施した。

外観：目視にて無機充填材の影響が少なく良好なものを○、無機充填材の影響で外観の悪いものを×で示した。

流動性：シリンダー温度240℃、射出圧力1000 kgf/cm² でアルキメデス型スパイラルフロー（厚さ2mm）により流動長を測定し、30cmを超えるものを○、30cm未満を×とした。

【0016】なお、表1記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

(A) PC-1：ポリカーボネート樹脂

[帝人化成(株)製 L-1225、粘度平均分子量2500]

PC-2：ポリカーボネート樹脂

[帝人化成(株)製 L-1250、粘度平均分子量5000]

* PC-3：ポリカーボネート樹脂

[帝人化成(株)製 粘度平均分子量12000]

PC-4：ポリカーボネート樹脂

[帝人化成(株)製 K-1285、粘度平均分子量28500]

(B) 難燃剤-1：トリフェニルフォスフェート [大八化学(株)製 TPP]

難燃剤-2：テトラブロモビスフェノールAのカーボネートオリゴマー

[帝人化成(株)製 FG-7000]

(C) PTFE：ポリテトラフルオロエチレン

[ダイキン工業(株)製 ポリフロン F-201L]

(D) 無機充填剤：タルク [日本タルク(株)製 P-3]

CS [日東紡(株)製 チョップストランド3 PE-941]

(E) 衝撃改質剤：アクリル系改質剤 [三菱レイヨン(株)製 メタブレン S-2001]

【0017】

*20 【表1】

			実施例					比較例										
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成	(A) PC-1	wt%	94.7															
	PC-2	wt%		94.7														
	PC-3	wt%			92.7													
	PC-4	wt%				92.7												
	PC-5	wt%					94.7											
成分	(B) 難燃剤-1	wt%	5.0	5.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0	12.0	2.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	難燃剤-2	wt%																
	(C) PTFE	wt%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	計	wt%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(D) タルク	wt%	30	30	15	15	40	30	30	60	30	30	30	30	30	30	30	30
評価	CS	wt%																
	(E) 衝撃改質剤	wt%	8	8	5	8	15	8	8	8	8	8	8	20	25	8		8
	衝撃強さ 1/8インチ Vノッチ付 (kgf/cm)		21	23	25	30	20	8	25	6	10	30	5	5	30	48	4	24
	剛性 ×10 ⁹ (kgf/cm ²)		48.5	49.0	38.5	37.0	48.5	48.5	49.0	60.5	51.5	45.0	42.5	49.0	40.5	23.0	52.0	48.5
	耐熱性 (℃)		108	108	97	95	101	106	108	109	85	113	118	108	98	106	110	108
試験	燃焼性 UL94V 1.16インチ		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	HB	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2
	流動性		○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	○	○	○	○	○
	外観		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○	○

【0018】

※性で耐衝撃性、外観に優れ、且つ必要とされる剛性を得

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、任意の成形方法、例えば射出成形等に適用できる。また、高流動※ 40 なる事が可能で、軽薄短小の傾向が進むOA機器、家電製品の外板用として最適の樹脂組成物である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C08L 27:18

51:00)

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-228764**(43)Date of publication of application : **29.08.1995**

(51)Int. Cl.

C08L 69/00
C08K 3/00
C08K 5/521
C09K 21/14
// (C08L 69/00
C08L 27:18
C08L 51:00)

(21)Application number : **06-019260**(71)Applicant : **TEIJIN CHEM LTD**(22)Date of filing : **16.02.1994**(72)Inventor : **NAGASAWA MASAFUMI****(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame-retardant resin compsn. with high stiffness, flowability, and impact strength by compounding a specific resin compsn. comprising a polycarbonate resin, a flame retardant, and polytetrafluoroethylene with an inorg. filler and a composite-rubber-based graft copolymer.

CONSTITUTION: This flame-retardant resin compsn. comprises 100 pts.wt. resin compsn. comprising 88-96.9wt.% arom. polycarbonate resin having a viscosity average mol.wt. of 15,000-26,000, 3-10wt.% phosphoric-ester flame retardant, and 0.1-2wt.% polytetrafluoroethylene having a fibril-forming capability, 5-50 pts.wt. flaky inorg. filler, and 1-20 pts.wt. composite-rubber-based graft copolymer formed by grafting at least one vinyl monomer onto a composite rubber comprising a polyorganosiloxane rubber and a polyalkyl (meth)acrylate rubber inseparably entangled with each other or 1-20 pts.wt. mixture of the graft copolymer with a vinyl polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2986672

[Date of registration] 01.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) 88 - 96.9 % of the weight of aromatic polycarbonate resin which is viscosity average molecular weights 15000-26000, (B) As opposed to the resin constituent 100 weight section which consists of 0.1 - 2 % of the weight of polytetrafluoroethylenes which have 3 - 10 % of the weight of flame retarders and (C) fibril organization potency of a phosphoric ester system (D) So that the scale-like inorganic bulking agent 5 - 50 weight sections and (E) polyorganosiloxane rubber component, and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component cannot be separated The resin constituent which comes to blend the mixture 1 of the compound rubber system graft copolymer or this compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to compound rubber, and vinyl system polymer which have the structure which became entangled mutually - 20 weight sections.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a flame-retardant-resin constituent. Furthermore, in detail, a phosphoric ester system compound, and a specific inorganic bulking agent and a specific impact modifier are blended with polycarbonate resin, and it is related with the flame-retardant-resin constituent which can obtain high rigidity, a high flow, and high shock resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since polycarbonate resin has the outstanding mechanical characteristic and the outstanding thermal property, it is industrially used for the automobile field, the OA-equipment field, the electronic electrical-and-electric-equipment field, etc. widely. On the other hand, focusing on the use of OA equipment, home electronics, etc., the request of flameproofing of the resin material to be used is strong, and in order to meet these requests, many examination of flameproofing of polycarbonate resin is made in recent years. Although use of a bromine system flame retarder was common conventionally, examination of flameproofing which does not contain a bromine system compound from the generating problem of the detrimental nature matter at the time of combustion has prospered. For example, examination of the system which uses together the polytetrafluoroethylene which has phosphoric ester and fibril organization potency has been made. On the other hand, in OA equipment, home electronics, etc., a small and light inclination becomes still stronger, and what also has the high rigidity of material has come to be required in connection with it. Although addition of a glass fiber, a carbon fiber, etc. was common in order to have raised the rigidity of material, there is a fault to which the appearance of the mold goods which will be obtained if these fibrous reinforcements are added becomes bad, and improvement was called for.

[0003] The place which this invention solves the trouble of these former and is made into the purpose is to offer the resin constituent excellent in fire retardancy, rigidity, and shock resistance.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reached this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to improve fire retardancy, with the shock nature maintained from which a bromine system compound was not contained or which the content excelled in polycarbonate resin by the few flame retarder and to raise rigidity.

[0005] That is, this invention should receive the resin constituent 100 weight section which consists of 0.1 - 2 % of the weight of polytetrafluoroethylenes which have 3 - 10 % of the weight of flame retarders and (C) fibril organization potency of 88 - 96.9 % of the weight of aromatic polycarbonate resin, and (B) phosphoric ester system which are the (A) viscosity average molecular weights 15000-26000. It is the resin constituent which comes to blend the mixture 1 of the compound rubber system graft copolymer or this compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to compound rubber, and vinyl system polymer which have the structure which became entangled mutually so that the (D) scale-like inorganic bulking agent 5 - 50 weight sections and (E) polyorganosiloxane rubber component, and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated - 20 weight sections.

[0006] (A) polycarbonate resin used in this invention is aromatic polycarbonate resin of the viscosity average molecular weights 15000-26000 guided from dihydric phenol, is made to usually react by the solution method or scorification of dihydric phenol and a carbonate precursor, and is manufactured. If the typical example of dihydric phenol is given, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane [bisphenol A], screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. will be raised. Desirable dihydric phenol uses a screw (4-hydroxyphenyl) alkane, especially bisphenol A as the main raw material. Moreover, as a carbonate precursor, carbonyl halide, carbonate ester, or halo formate is mentioned, and they are specifically the dihaloformate and those mixture of a phosgene, diphenyl carbonate, and dihydric phenol. In manufacturing polycarbonate resin, it is independent in the aforementioned dihydric phenol, or two or more sorts can be used. Moreover, the catalyst for promoting a suitable molecular weight modifier, a branching agent, and a reaction etc. can be used. It does not interfere, even if it mixes two or more sorts of the aromatic polycarbonate resin obtained in this way.

[0007] Although the flame retarder of (B) phosphoric ester system used in this invention is a resultant obtained by the reaction of alcohol or phenols, and a phosphoric-acid compound, the phosphoric ester from phenols is desirable. As phosphoric ester used in this invention, although triphenyl phosphate (TPP), tricresyl phosphate (TCP), the mixture of TPP and TCP, trixylenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, octyl diphenyl phosphate, condensation phosphoric ester, etc. are mentioned, for example, especially triphenyl phosphate is desirable.

[0008] The (C) polytetrafluoroethylene used for this invention does not have fibril organization potency, is not classified into Type 3 according to ASTM specification, and is not distributed reticulated in mold goods, and the purpose of this invention is not attained in what does not have fibril organization potency. From Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Inc., the polytetrafluoroethylene which has the above-mentioned fibril organization potency is marketed as poly chlorofluocarbon from Daikin Industries Chemical industry as Teflon 6J, and can come to hand easily.

[0009] The blending ratio of coal of the - (C) component (above-mentioned [A]) is a rate which becomes the (A) component 88 the 96.9-% of the weight (B) component 3 - 0.1 - 2 % of the weight of (C) components 10% of the weight. (A) Since fabricating-operation nature changes bad when a mechanical property comes to deteriorate and the viscosity average molecular weight of a component exceeds 26000 less than by 15000, it is not suitable. Furthermore, fire retardancy with the (B) component sufficient at less than 3 % of the weight is not acquired, but if 10 % of the weight is exceeded, a mechanical property and a thermal property will deteriorate remarkably. Moreover, at less than 0.1 % of the weight, the melting dropping prevention effect at the time of combustion is not acquired for the (C) component, but appearance will become bad if 2 % of the weight is exceeded.

[0010] The inorganic bulking agent of (D) specification used for this invention is an inorganic bulking agent of the shape of a scale, such as talc, a mica, and glass flakes. the blending ratio of coal -- the total quantity 100 weight section of (A), (B), and the (C) component -- receiving -- 5 - 50 weight section -- it is 10 - 35 weight section preferably If the rigidity of under 5 weight sections is inadequate and 50 weight sections are exceeded, a mechanical strength will fall. Moreover, if fibrous inorganic bulking agents, such as a glass fiber except a scale-like inorganic bulking agent and a carbon fiber, are used, although obtained, since aggravation of appearance and the curvature of mold goods occur, rigidity is not desirable.

[0011] The impact modifier of (E) specification used for this invention is the mixture of the compound rubber system graft copolymer or this compound rubber system graft copolymer which comes to carry out the graft polymerization of a kind or two sorts or more of vinyl system monomers to compound rubber, and vinyl system polymer which have the structure which became entangled mutually so that a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component could not be separated. As for the mean particle diameter of compound rubber, it is desirable that it is 0.08-0.6 micrometers. The shock resistance of the resin constituent with which the mean particle diameter of compound rubber is obtained by less than 0.08 micrometers falls, and the surface appearance of the mold goods of the resin constituent which will be obtained if a mean particle diameter exceeds 0.6 micrometers gets worse. For obtaining the compound rubber system graft copolymer used in this invention It is obtained by carrying out a polymerization first, since an emulsion polymerization adjusts the latex of polyorganosiloxane rubber using various kinds of annular ORGANO siloxanes, for example, hexa methyl cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, etc. and the cross linking agents and/or the graft decussation agents more than 3 member rings and an alkyl (meta) acrylate monomer, a cross linking agent, and a graft decussation agent are infiltrated into the latex of polyorganosiloxane rubber next. As an alkyl (meta) acrylate monomer used here, although alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and hexyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate, is mentioned, it is desirable to use especially n-butyl acrylate.

[0012] as a vinyl system monomer which carries out graft polymerization to this compound rubber, acrylic esters, such as methacrylic esters, such as vinylcyanide compounds, such as aromatic vinyl compounds, such as styrene and an alpha methyl styrene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, methyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate, etc. are mentioned, and these are independent -- or two or more sorts are combined and it is used What is especially marketed with a tradename called the meta-brain trust S-2001 from Mitsubishi Rayon Co., Ltd. as a desirable thing is mentioned. the blending ratio of coal -- the total quantity 100 weight section of (A), (B), and the (C) component -- receiving -- 1 - 20 weight section -- it is 2 - 12 weight section preferably What under 1 weight section of shock improvement is inadequate, and is satisfied is not obtained, but if 20 weight sections are exceeded, thermal resistance, rigidity, and appearance will fall.

[0013] It can mix with mixers, such as a tumbler, a V type blender, a NAUTA mixer, a Banbury mixer, a kneading roll, and an extruder, and the resin constituent of this invention can manufacture each above-mentioned component. Furthermore, even if the various additives of the amount which the effect discovers if needed to other resins, such as polyester, a polyamide, and a polyphenylene ether, and the resin constituent of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention, for example, a stabilizer, a release agent, an ultraviolet ray absorbent, a stain pigment, etc. are contained, it does not interfere. For example, especially the thermostabilizer of a phosphorous acid ester system and a phosphoric ester system is desirable. The resin constituent obtained in this way is the optimal as a material of the shell plate use of the electronic electrical and electric equipment and OA as which it can fabricate by methods, such as extrusion molding, injection molding, and compression molding, easily, and can apply to blow molding, a vacuum forming, etc., and the fire retardancy of UL94 is required.

[0014]

[Example] An example is shown below and this invention is concretely explained to it.

[0015] Each component examples 1-5 and given in the [examples 1-11 of comparison] table 1 was pelletized by 250 degrees C of cylinder temperatures after mixture with the V type blender with the blending ratio of coal given in Table 1 with the vent formula 2 shaft extruder [TEXby the Japan Steel Works, Ltd.30XSST] of 30mm of diameters phi. This pellet was created with the injection molding machine [T-150made from FANUC D] after 5-hour dryness at 100 degrees C, the test piece was created at 60 degrees C of 260 degrees-C die temperatures of cylinder temperatures, and the following method estimated.

Impact strength: ASTM It measured according to D-256.

Rigidity : ASTM It measured according to D-790.

Thermal resistance : ASTM It measured according to D-648.

Flammability : the combustion test was carried out according to UL 94V.

Appearance : visually, the influence of an inorganic filler showed the few good thing under the influence of O and an inorganic filler, and x showed the bad thing of appearance.

Fluidity : 240 degrees C of cylinder temperatures, and injection-pressure 1000 kgf/cm² What measures flow length by the Archimedes type spiral flow (2mm in thickness), and exceeds 30cm was made into O, and less than 30cm was made into x.

[0016] In addition, the sign which shows each component given in Table 1 is as follows.

(A) PC-1: polycarbonate resin [-- made in Teijin Chemicals -- L-1225 and viscosity-average-molecular-weight 22500]

PC-2: polycarbonate resin [-- made in Teijin Chemicals -- L-1250 and viscosity-average-molecular-weight 25000]

PC-3: Polycarbonate resin [the Teijin Chemicals viscosity average molecular weight 12000]

PC-4: Polycarbonate resin [made in [K-1285] Teijin Chemicals and a viscosity average molecular weight 28500]

(B) Flame retarder -1 : triphenyl phosphate [TPP made from Large 8 Chemistry]

flame-retarder-2: -- carbonate oligomer [of tetrabromobisphenol A -- Teijin Chemicals FG-7000]

(C) PTFE : polytetrafluoroethylene [poly chlorofluorocarbon [by Daikin Industries, LTD.] F-201L]

(D) -- inorganic bulking agent: -- talc [-- made from Japanese Talc P-3]

CS[-- chop strand 3PE made from Japanese ****-941]

(E) Impact modifier : an acrylic modifier [the meta-brain trust S-2001 by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.]

[0017]

[Table 1]

			実施例					比較例										
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組 成	(A) PC-1	g/g	94.7			92.7	94.7			94.7	87.7	97.7	94.7	94.7	94.7	94.7	94.7	95.0
	PC-2	"		94.7	92.7			94.7										
	PC-3	"							94.7									
	PC-4	"																
	(B) 難燃剤-1	"	5.0	5.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	12.0	2.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
性 質	(C) PTFE	"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	5.0 0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	(D) 計タルク	g/g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	CS	"	30	30	15	15	40	30	30	60	30	30	30	30	30	30	30	30
	(E) 衝撃改質剤	"	8	8	5	8	15	8	8	8	8	8	8	20 8	25	8		8
	衝撃強さ 1/8インチ Vノット付 (kgf/cm ²)		21	23	25	30	20	8	25	6	10	30	5	5	30	48	4	24
価 値	剛性 × 10 ⁸ (kgf/cm ²)		48.5	49.0	38.5	37.0	48.5	48.5	49.0	60.5	51.5	45.0	42.5	49.0	40.5	23.0	52.0	48.5
	耐熱性 (℃)		108	108	97	95	101	106	108	109	85	113	118	108	98	108	110	108
	燃焼性 UL94V 1.16インチ		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	HB	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2
	流動性		○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	○	○	○	○	○
	外観		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○	○

[0018]

[Effect of the Invention] The flame-retardant-resin constituent of this invention is applicable to the arbitrary forming methods, for example, injection molding etc. Moreover, it is possible to acquire the rigidity excelled and needed for shock resistance and appearance for a high fluidity, and it is the resin constituent optimal as OA equipment and an object for the shell plates of home electronics with which a small and light inclination progresses.

[Translation done.]